

**ABSCHIEDUNG UND
CHARAKTERISIERUNG DÜNNER
SCHICHTEN FÜR ANWENDUNGEN ALS
PASSIVIERUNG VON
HOCHLEISTUNGSBAUELEMENTEN UND
ALS ELEKTRONENEMITTER**

INAUGURALDISSERTATION

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Thormen Wrase
aus Hannover, Deutschland

Basel, Juli 2000

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag der Herren Professoren:

Prof. Dr. P. Chr. Oelhafen
Prof. Dr. H.-J. Güntherodt

Basel, den 06.06.2000

Prof. Dr. A. Zuberbühler, Dekan

DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen, mich bei all denen zu bedanken, die zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Peter Oelhafen möchte ich herzlich für die Möglichkeit, die Dissertation in seiner Gruppe durchzuführen sowie für das durch ihn geprägte besonders freundliche Miteinander danken.

Herrn Prof. Dr. Hans-Joachim Güntherodt danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Ganz besonders herzlicher Dank geht an Frau Dr. Petra Reinke, die mich in den letzten Jahren zunehmend und unermüdlich unterstützt und ertragen hat. Ohne Ihre vielen wertvollen Beiträge und Anregungen wäre diese Arbeit vielleicht nicht zu Stande gekommen.

Der gesamten übrigen Esca Gruppe gebührt mein Dank für ein ausgesprochen gutes Betriebsklima, in dem gegenseitige Unterstützung groß geschrieben wird. Dazu gehör(t)en: Dr. Jan Thiele, Dr. Gilbert Francz, Dr. Paul Gantenbein, Dr. Ronald Gampp, Dr. Gerhard Gantner, Dr. Roland Kilper, Dr. Holger Stupp, Dr. Yvette Kuster, Alain Gremaud, Andreas Schüler, Jürgen Geng, Matthias Töwe, Ralf Wahrenberg, Dr. Teresa De Los Arcos, Ivan Videnovic, Shui-Ching Ho und natürlich Roland Steiner, der uns alle bei vielfältigen technischen Problemen unterstützt.

Sämtlichen weiteren Mitarbeiter des Physikinstituts die mir helfend zur Seite standen, wie den Mitarbeitern der Sekretariate (Herr Francois Erkado, Frau Astrid Kalt, Frau Esther Meyer, Frau Jacqueline Vetter) und den Werkstättenmitarbeitern um die Herren Michael Steinacher, Hans-Rudolf Hidber und Paul Cattin gebührt mein Dank.

Ich möchte die auswertigen Kollegen nicht vergessen:

Herrn Norbert Galster der ABB Semiconductors (Lenzburg) danke ich für die gute Zusammenarbeit im Passivierungsprojekt und den Strom – Spannungs - Messungen.

Weiterhin danke ich Herrn Dr. Peter K. Bachmann und Herrn Dr. Peter Löbl des Philips Forschungslaboratoriums Aachen für die ausgesprochen gute und effektive Zusammenarbeit im Aluminiumnitridprojekt und für die RBS Messungen am AlN.

Prof. Dr. Richard Guggenheim und Daniel Mathys möchte ich für die REM Aufnahmen danken.

An dieser Stelle darf ich Dr. Gilbert Francz nicht vergessen, der an der EMPA XRD Messungen an meinen Proben vornahm – Danke, Gilby.

Besonderer Dank gilt meinen wenigen aber guten Freunden, sowohl den neu gewonnenen hier im tiefen Süden Europas als auch den guten alten Freunden aus der Heimat und natürlich Edith, welche immer bereit waren, mich aufzumuntern, auch wenn sie es mitunter – gerade in letzter Zeit - nicht leicht hatten, mich zu ertragen.

Nicht zuletzt danke ich meiner Familie. Allen voran meine Eltern, die stets hinter mir standen, mich unterstützten und viel Nachsicht zeigten hinsichtlich der langen Zeit, in der ich sie vernachlässigt habe. Ihnen möchte ich diese Arbeit widmen.

Inhaltsverzeichnis

2

1	Einführung	1
2	Experimentelles	2
2.1	Deposition von dünnen Schichten mittels PECVD und Magnetronspütern	2
2.1.1	PECVD-Verfahren	2
2.1.2	Magnetronspütern	3
2.2	Experimentelles zu den optischen Messungen	4
2.3	Messung der Leitfähigkeit	5
2.4	Das Photoelektronenspektrometer	7
3	Die Photoelektronenspektroskopie	8
3.1	Das Prinzip der Photoelektronenspektroskopie	8
3.2	Die Oberflächensensitivität der PES	10
3.3	Das Drei-Stufen-Modell	12
4	Einführung in das Passivierungsprojekt	15
4.1	Herkömmliche Verfahren zur Stabilisierung von Hochleistungsbaulementen	15
4.1.1	Der Einfluss von Oberflächenladungen bei p^+n – Übergängen und Randkonturierung	16
4.1.2	Passivierungskonzepte	18
5	a-C:H als Passivierungsschicht	21
5.1	Strukturelle und physikalische Eigenschaften von a-C:H Schichten	21
5.1.1	Einleitung	21
5.1.2	Strukturmodell	21
5.1.3	Leitfähigkeitsmodell	22
5.1.4	Modell für die optische Absorption	23
5.2	Ergebnisse: a-C:H als Passivierungsschicht	25
5.2.5	Optische und elektrische Eigenschaften von a-C:H Schichten unterschiedlicher Herstellungparameter	25
5.2.6	Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit	26
5.2.7	Änderung der Schichteigenschaften mit den Prozessparametern	28
5.2.8	Die Grenzfläche	35
5.3	Güte der Passivierungseigenschaften von a-C:H : Strom-Spannungskennlinien	42
5.4	Zusammenfassung des Passivierungsprojektes	48
6	Einführung zur Negativen Elektronenaffinität (NEA) am Beispiel von Aluminiumnitrid	49
6.1	Motivation	49
6.2	Die Negative Elektronenaffinität - Kaltkathoden	49
6.3	Die Photoelektronenspektroskopie im speziellen - NEA	50
7	Messungen zum AlN Projekt	57
7.1	Ex-Situ Schichten	57
7.1.1	Herstellung der Ex-Situ Schichten	57
7.1.2	Einführung zur Oberflächenreinigung	57
7.1.3	Argonionenätzen	59
7.1.4	Heizexperimente	62
7.1.5	Wasserstoffplasmabehandlung	64
7.1.6	Zusammenfassung der Untersuchung an den Ex-Situ Schichten	66

7.2	In-Situ Schichten	68
7.2.1	Herstellung der In-Situ Schichten	68
7.2.2	Die elektronische Struktur von Aluminiumnitrid	69
7.2.3	Negative Elektronenaffinität bei reinem Aluminiumnitrid ?!	72
7.2.4	Die Elektronenaffinität in Abhängigkeit von der Abscheidetemperatur	73
7.2.5	Rumpfniveauspektroskopie von AlN	75
7.2.6	Einfluss von Sauerstoff auf die Elektronenaffinität von AlN	78
7.2.7	Der Einfluss von Wasserstoff auf die Elektronenaffinität von AlN	84
7.2.8	Der Abschluss der AlN Oberfläche	91
7.2.9	Die Struktur von AlN: XRD Messungen	92
7.2.10	Die Struktur von AlN: REM Messungen	95
7.3	Zusammenfassende Diskussion des AlN - Projektes	97
8	Schlussbemerkungen	100
9	Anhang	101
9.1	Potentialverteilung bei Hf - Entladungen	101
9.2	Kristallstruktur von AlN	103
9.3	Tabellenverzeichnis	105
10	Bibliographie	107

1 Einführung

In den letzten Jahren gewann die Dünnschichttechnologie zunehmende Bedeutung für industrielle Anwendungen. Abscheidungen dünner Schichten im Plasmaverfahren zur Veredelung von Oberflächen (z.B. Werkzeugbeschichtungen mit abriebfesten Materialien) [1], für medizinische Zwecke (z.B. biokompatible Implantatbeschichtungen) [2] oder für Selektive Solarabsorber als Alternative zu umweltbedenklichen galvanisch abgeschiedenen Kollektorbeschichtungen [3] sind nur einige Beispiele der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten von im Vakuum hergestellter dünner Schichten.

In der vorliegenden Arbeit sind die Ergebnisse zweier Projekte beschrieben, in denen für spezifische Anwendungen dünne Schichten im Plasmaverfahren hergestellt und analysiert wurden.

Zur Charakterisierung der Schichteigenschaften eignet sich in Hinblick auf sowohl die elektronische Struktur als auch die Schichtzusammensetzung in beiden Projekten im besonderen Maße die oberflächensensitive Photoelektronenspektroskopie. Die zum Verständnis der Arbeit notwendigen Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie werden nach der Beschreibung der Abscheidemethoden und experimentellen Details in Kapitel 3 erläutert.

Ziel des ersten Projektes war die Herstellung von Dünnschichtfilmen auf der Basis von amorphen Kohlenwasserstoffen als Passivierungsschicht für hochsperrende Halbleiterbauelemente in Zusammenarbeit mit der ABB Semiconductors*. Dieses Projekt wurde aufgrund steigender Anforderungen an Hochleistungsbauelemente, die zum Beispiel in Hochgeschwindigkeitszügen oder Flugzeugbordnetzen eingesetzt werden, nötig. Herkömmliche Passivierungen, die nicht auf plasmaabgeschiedenen Dünnschichtsystemen beruhten, zeigten für die gestiegenen Anforderungen ungenügende Langzeitstabilitäten. Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse führten bereits zu einer erfolgreichen Einführung der neuen Passivierungstechnologie in die industrielle Produktion der Bauelemente.

Das Passivierungsprojekt umfasst die Kapitel 4 und 5.

Im zweiten Projekt werden Aluminiumnitridschichten mit dem Ziel abgeschieden, ein Kaltkathodenmaterial zu erhalten, dass für Flachbildschirme genutzt werden kann. Dieses Projekt wurde zum Teil von Mitarbeitern der Philips – Forschungslaboratorien in Aachen begleitet**. Flachbildschirme auf Basis von Aluminiumnitrid (AlN) wären vom Grundmaterial und vom Aufbau deutlich preiswerter als Flachbildschirme auf der Basis von Flüssigkristallen und böten Vorteile hinsichtlich des Sichtwinkels. In diesem Projekt steht die Untersuchung der elektronischen Oberflächeneigenschaften im Vordergrund.

Man möge mir verzeihen, dass ich im Aufbau dieser Arbeit der zeitlichen Entwicklung des Projektes gefolgt bin. Da die schnellstmögliche Klärung der Eigenschaften von AlN mit einer für industrielle Anwendungen sinnvollen Abscheidung zunächst im Vordergrund stand, werden die von Philips hergestellten AlN Schichten zuerst vorgestellt. Kapitel 7.1 behandelt in erster Linie die mögliche Reinigung einer solchen Oberfläche.

In einem zweiten, ausführlicheren Kapitel werden schliesslich im Ultrahochvakuum hergestellte saubere AlN Oberflächen untersucht.

Ich ziehe es vor, diese Einleitung knapp zu gestalten, da eine tiefergehende Beschreibung der projektbezogenen Problematik, Zielsetzung und damit verbundenen Motivation sowie spezifischer Herstellungsdetails jeweils vor den einzelnen Projekten gegeben ist.

* ABB Semiconductors, Lenzburg, Schweiz

** Philips Research Laboratories, Aachen, Deutschland

2 Experimentelles

2.1 Deposition von dünnen Schichten mittels PECVD und Magnetronsputtern

Die in dieser Arbeit untersuchten Schichten wurden mittels plasmagestützter Abscheidung aus der Gasphase im Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD) - Verfahren und mittels Magnetronsputtern hergestellt.

2.1.1 PECVD-Verfahren

Die Hochvakuumkammer, in der die untersuchten amorphen Kohlenwasserstoffschichten ($a\text{-C:H}$) im PECVD - Verfahren abgeschieden wurden, ist in Abb. 2.1 schematisch dargestellt. Im wesentlichen besteht diese aus zwei planparallelen Elektroden, deren Abstand in etwa zwischen 60 und 90 mm variiert werden kann. Die substrattragende Kathode ist über ein Anpassungsnetzwerk (Matchbox) kapazitiv mit einem Hochfrequenzgenerator gekoppelt. Dieser koppelt seine Leistung während der Abscheidung mit einer Hochfrequenz (Hf) von 13,56 MHz in das Plasma ein.

Die Kathode ist zur Einstellung der Substrattemperatur über einen Flüssigkeitskreislauf kühlbar und mittels in den Substrathalter eingelassenen isolierten Heizwicklungen auf dreihundert Grad Celsius heizbar. Die Temperatur wird über ein Thermoelement bestimmt.

Die Anode ist üblicherweise mit der Kammerwand elektrisch verbunden und geerdet.

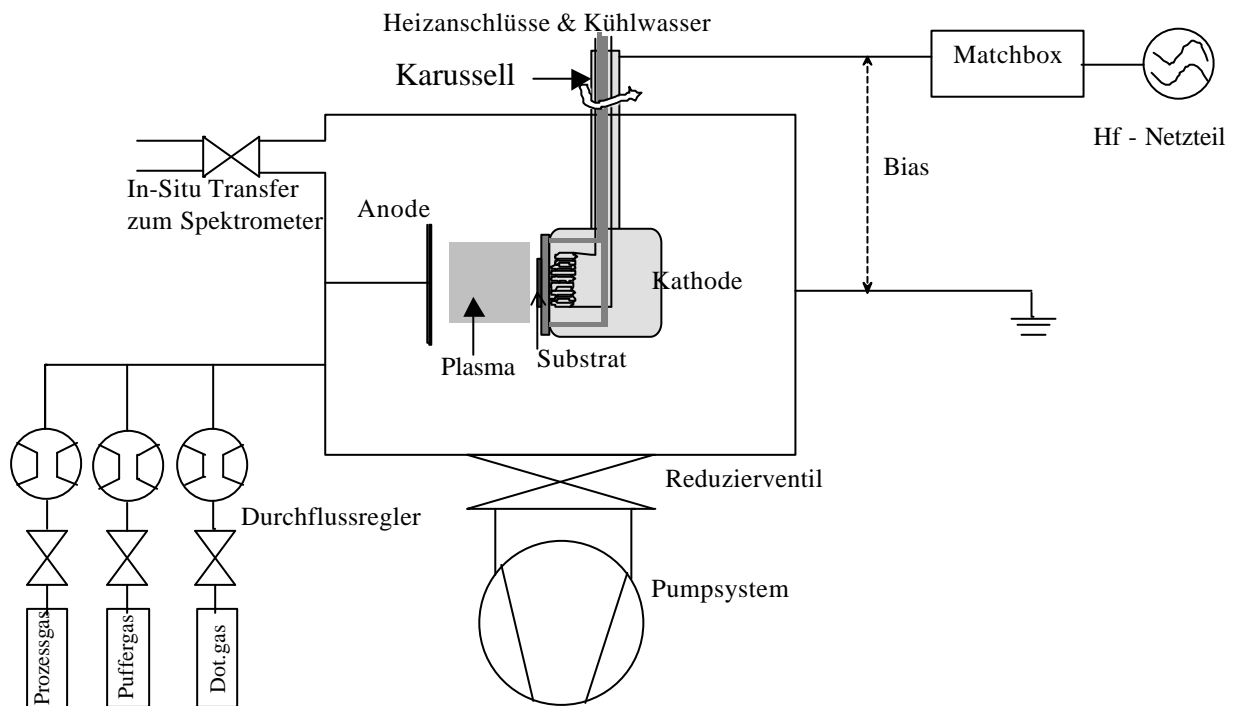


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Depositionskammer

Über drei Massenflussregler können Gase wählbarer Volumenflüsse in den Plasmarezipienten eingebracht werden. Diese führen im Fall der α -C:H Beschichtung Argon* als Puffer- oder Inertgas, Methan* als Prozessgas und gegebenenfalls verschiedene Dotiergase der Kammer zu.

Zusätzlich können flüssige Materialien über eine Zuleitung aus einer Verdampferquelle von einem Nadelventil geregelt in den Rezipienten eingebracht werden.

Ein Reduzierventil zwischen der Depositionskammer und dem Pumpsystem erlaubt das Einstellen des gewünschten Prozessdruckes. Der Basisdruck vor der Beschichtung betrug etwa $8 \cdot 10^{-7}$ mbar, der Prozessdruck lag bei $5 \cdot 10^{-3}$ mbar bis $2 \cdot 10^{-2}$ mbar.

Die hergestellten Schichten können aufgrund der drehbaren Kathodenaufhängung („Karusell“) ohne das Vakuum zu brechen, in das Photoelektronenspektrometer transferiert und dort analysiert werden. Diese Anordnung erlaubt auch die Beschichtung mehrerer Substrate hintereinander, ohne die Kammer neu bestücken zu müssen.

Nachdem die gewünschten Gase in die Vakuumkammer eingelassen werden und der Druck eingestellt worden ist, zündet mit dem Anlegen der Hochfrequenzspannung an die Kathode ein Plasma zwischen den Elektroden. Die in dieses Plasma eingelassenen Methanmoleküle werden ionisiert, fragmentiert und polymerisiert. Die Kohlenwasserstofffragmente kondensieren als amorphe Kohlenwasserstoffschicht an den Kammerwänden und bei geeigneter Anordnung bevorzugt auf der Kathode.

Die Abscheidung von dünnen Schichten mittels PECVD ermöglicht Abscheidungen bei deutlich niedrigen Temperaturen gegenüber herkömmlichen PECVD-Verfahren. Ein entscheidender Vorteil von Hf - Plasma gestütztem PECVD gegenüber einem Gleichspannungs (dc) - Plasma liegt darin, dass die Elektroden auch mit einem Isolator belegt sein können, da bei Hf - Entladungen nur Verschiebungsströme fließen. Daher ist es irrelevant, ob bei der Hf -Methode die Substrate isolierend sind. Die abgeschiedenen Schichten können somit ebenfalls isolierend sein, was ein Aufbringen der Schichten direkt auf die Elektroden ermöglicht und bei den hier vorliegenden Potentialverhältnissen vorteilhaft ist. Die Potentialverhältnisse an den Elektroden werden bei der kapazitiven Anordnung durch das Flächenverhältnis zwischen ihnen bestimmt. Die Ausbildung der Potentiale bei einem Hf - Plasma wird ausführlich im Anhangkapitel 9.1 erläutert.

Bei einem Flächenverhältnis Anode zu Kathode größer als 1 (geerdete Anode), ergibt sich ein stark erhöhter Potentialabfall vor der Kathode (s.(9.1)). Diese negative Spannung wird (Self-) Biasspannung genannt. Sie bestimmt die Energie der auftreffenden Ionen und somit zum großen Teil die Eigenschaften der entstehenden α -C:H Schicht.

2.1.2 Magnetronspattern

Ein verwandtes Verfahren stellt die Plasmaabscheidung mittels Magnetronspattern dar. Diese Abscheidung wurde für die Herstellung der Aluminiumnitridschichten gewählt. Dazu wird - ähnlich wie in Abb. 2.1- in einer Vakuumkammer zwischen zwei Elektroden ein Plasma gezündet. Die mit dem Hf - Netzwerk verbundene Elektrode (Magnetron) trägt in diesem Fall aber nicht das Substrat, sondern Magnete und ein Metalltarget, in diesem Fall ein Aluminiumtarget. Aufgrund des vom Magnetron erzeugten Magnetfeldes ist das nach dem Anlegen der Hochfrequenzspannung entstehende Plasma (näheres in Kap. 9.1) vor allem vor dem Metalltarget lokalisiert. Auch eine Erhöhung der Ionisationswahrscheinlichkeit der Teilchen im Plasma wird durch die Vergrößerung der Weglänge der Elektronen im Plasma durch das Magnetfeld hervorgerufen. Daher ist die Magnetfeldstärke neben der entstehenden Selfbias-

* Beide Gase in einer Reinheit von 99,995%

spannung entscheidend für Prozessparameter wie die Aufwachsrate verantwortlich. Wird als Prozessgas nur Argon eingelassen, so erhalten wir die physikalische Gasphasendeposition (PVD) eines reinen Metallfilms. Die im Plasma erzeugten Argonionen werden auf das Magnetron beschleunigt und zerstäuben (sputtern) durch Impulsübertrag auf das Targetmaterial einzelne Metallpartikel, welche auf den Kammeroberflächen und dem auf der geerdeten Anode befestigten Substrat eine reine Metallschicht bilden. Bei der zusätzlichen Verwendung von Stickstoff im Plasma erhalten wir chemisch reaktive Stickstoffradikale, die sowohl auf der Targetoberfläche als auch im Plasma mit den Aluminiumteilchen reagieren und sich als Aluminiumnitridfilm auf dem Substrat niederschlagen.

Aufgrund der Notwendigkeit, diese Aluminiumnitridschichten unter saubersten Bedingungen herstellen zu müssen, fanden die meisten Experimente nicht in der in Abb. 2.1 dargestellten Depositionskammer, sondern in einer UHV-Präparationskammer statt (s. Kap. 2.4)

2.2 Experimentelles zu den optischen Messungen

Es wurden im Passivierungsprojekt jeweils gleichzeitig die bezüglich ihrer Sperrfähigkeit zu untersuchenden Hochleistungsdioden und auch Quarzsubstrate zur optischen und elektrischen Analyse bzw. Siliziumsubstrate für photoelektronenspektroskopische Untersuchungen beschichtet. Dadurch konnte gewährleistet werden, dass die untersuchten a-C:H Schichten den zur Passivierung aufgetragenen Schichten entsprachen. Für optische Untersuchungen sind Quarzsubstrate hoher Transparenz im Bereich von 250 – 2500 nm (Spektrosil B, beidseitig geschliffen und poliert) benutzt worden (Klaus Reiner Kindl, Medizinisch Technische Werkstätte Berlin). Um die Haftung der zu deponierenden Schichten zu optimieren, wurden diese Substrate einem aufwendigen Reinigungsverfahren unterzogen. Zudem war diese Reinigung notwendig, um die Auswertung der optischen Messungen zuverlässig und reproduzierbar durchführen zu können. Für diesen Zweck wurden Teflonhalter hergestellt, welche eine Reinigung mehrerer Substrate gleichzeitig erlauben, die nur wenig Berührungsfläche mit dem Halter haben. Die Quarzsubstrate werden über Nacht in einer etwa 5%-igen Lösung eines Glasreinigers (MFK 2000, Keller, Mannheim) in bidestilliertem Wasser gereinigt. Das Reinigungsmittel wird durch kräftiges Spülen mit bidestilliertem Wasser entfernt. Anschließend werden sie in bidestilliertem Wasser erhitzt und wiederum abgespült. Abschließend erfolgt eine Trocknung bei 100-150°C im Vakuumtrockenschrank.

Für die optischen Untersuchungen wurde schliesslich ein Zweistrahlphotospektrometer von Varian (Cary5) verwendet. Das Cary5 detektiert mit Hilfe eines Photomultipliers (bis 800 nm) und einer Bleisulfid-Diode (800 nm bis 3300 nm) Licht einer Deuteriumlampe (unterhalb 300 nm) und einer Wolfram - Halogenlampe im Wellenlängenbereich von 300 bis 3300 nm. Die Spaltbreiten des Spektrometers wurden so eingestellt, dass sich eine spektrale Auflösung von etwa $\Delta\lambda = 2$ nm ergibt. Die hier gemachten Untersuchungen erforderten den Einsatz eines Transmissions- und Reflexionseinsatzes für (quasi-) senkrechtem Lichteinfall ohne Polarisation. Die beschichteten Substrate wurden unter 0° Einfall in der Transmission und einem Einfallswinkel von 7° von der Schicht und der Substratseite in der Reflexion gemessen.

Unter Berücksichtigung einer Überlagerung von Vielfachreflexionen an den drei Grenzflächen i.) Luft - dünne a-C:H Schicht, ii.) a-C:H Schicht – transparentes Substrat sowie an iii.) Substratrückseite – Luft* wurde aus den drei Messgrößen Transmission und Reflexion (zwei Durchstrahlrichtungen) die optischen Konstanten n (Brechungsindex), k (Absorptionsindex) und d (Schichtdicke) im nahezu absorptionsfreien Bereich des Substrates von 250 bis 2500 nm bestimmt[4,5]. Dazu stand ein von A. Helmbold entwickeltes Auswerteprogramm zu Verfügung, welches numerisch die optischen Parameter der Schicht aus den transzendenten Fres-

* Der an iii.) reflektierte Anteil überlagert mit i.) und ii.) inkohärent durch die grosse Substratdicke.

nelformeln bestimmt. Eine genaue Beschreibung der numerischen Anpassung kann in der Dissertation von A. Helmbold nachgeschlagen werden [6].

2.3 Messung der Leitfähigkeit

Um Aussagen über elektrische Eigenschaften der amorphen Kohlenwasserstoffschichten zu erhalten, sind deren Leitfähigkeiten in der in Abb. 2.2 skizzierten Messapparatur ermittelt worden. Dieser rechnergesteuerte Aufbau erlaubt Messungen im Temperaturbereich von 80 - 300 K. Vor dem Einbau der auf Quarz abgeschiedenen *a*-C:H Proben müssen diese dazu erst kontaktiert werden. Die Kontaktierung hat in einer Aufdampfanlage (Med 010, Balzers, Wiesbaden) mit Hilfe von entsprechenden Masken stattgefunden. Die Konfiguration ist dabei so gewählt worden, dass lateral entlang der Schichtoberfläche die Leitfähigkeit gemessen werden kann. Dazu sind Goldkontakte von

etwa 150 nm Dicke aufgedampft worden (siehe Abb. 2.2). Der Abstand der 8 mm langen und 0,1 mm breiten inneren Kontakte beträgt 10 mm und der Abstand der 0,5 mm breiten äusseren Kontakte zu den inneren 0,6 und 1,2 mm. In der Zweipunktanordnung wird jeweils nur mit einem dicht zusammenliegenden Kontaktpaar gemessen. Dabei wird mit einer Konstantspannungsquelle (617, Keithley, Germering) eine Spannung von 100 V an die beiden Kontakte angelegt und der dort fliessende Strom registriert. Die Messungen der Schichten dieser Arbeit sind allesamt im Zweipunktverfahren unter Verwendung der 0,6 mm entfernten Kontakte durchgeführt worden. Beim Vierpunktverfahren wird an den äusseren 0,5 mm breiten Goldkontakten ein konstanter Stromfluss angelegt (220, Keithley, Germering) und an den inneren Kontakten die Spannung gemessen. Mit dieser Technik kann zwar unter Vernachlässigung eventueller Kontaktwiderstände gemessen werden, sie birgt aber Probleme bei temperaturabhängigen Messungen. Es müsste bei der Änderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur der Strom zur Gewährleistung einer konstanten Feldstärke immer exakt nachgeregelt werden, ausserdem ergeben sich bei sehr hochohmigen Proben extrem lange Zeitkonstanten zur Messspannungsstabilisierung. Auch die Zweipunktmethode liefert korrekte Ergebnisse, solange die Leitfähigkeit der Schichten $>10^{-14} (\Omega\text{cm})^{-1}$ ist [7].

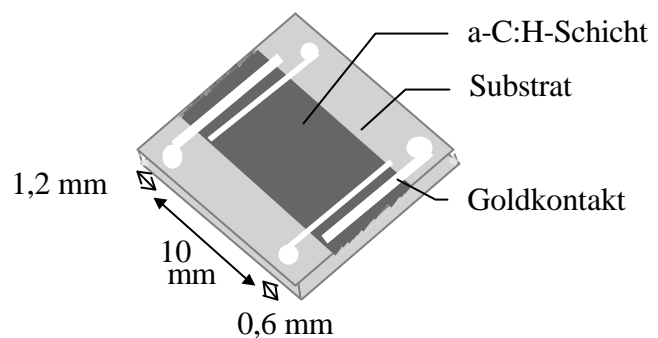


Abb. 2.2 : Kontaktierung der *a*-C:H-Schichten für laterale 2- und 4-Punktmessungen

Die präparierten Proben werden am unteren Ende eines Probenhalters, der anschliessend in einen Kryostaten (CF1204, Oxford Instruments, Wiesbaden) versenkt wird, befestigt. Um zu möglichst tiefen Temperaturen zu gelangen, wird der Kryostat mit flüssigem Stickstoff durchflossen. Das macht eine Anfangstemperatur von 80 K möglich. Dabei wird der Stickstoff über einen vakuumisolierten Heber durch eine Kapillare an die Außenwand des Probenraumes gesaugt. Der Probenraum wird über einen Pumpstand, bestehend aus einer Drehschieber- und einer Turbomolekularpumpe evakuiert, die auch das Schutzvakuum des Kryostaten (10^{-5} mbar) erzeugt.

Die Temperatursteuerung erfolgt mit Hilfe eines elektrischen Heizsystems, das über einen Rhodium-Eisen Temperaturmessfühler mit einem Temperaturregler (Intelligent Temperature Controller ITC 4, Oxford Instruments, Wiesbaden) gesteuert wird. Die Temperatur der Probe kann mit dem ITC mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ K eingestellt werden.

Die Messung der tatsächlichen Temperatur an der Probe, welche für die Auswertung herangezogen wird, erfolgt durch einen PT100-Messwiderstand, der unmittelbar auf der Probe befestigt wird.

Die spezifische Leitfähigkeit ergibt sich schliesslich aus dem gemessenen Widerstand R bei bekannter Schichtdicke d , der Länge l und dem Abstand b der Kontaktstreifen zu

$$s = b / (R l d) \quad [\sigma] = 1 / (\Omega \text{cm}). \quad (2.1)$$

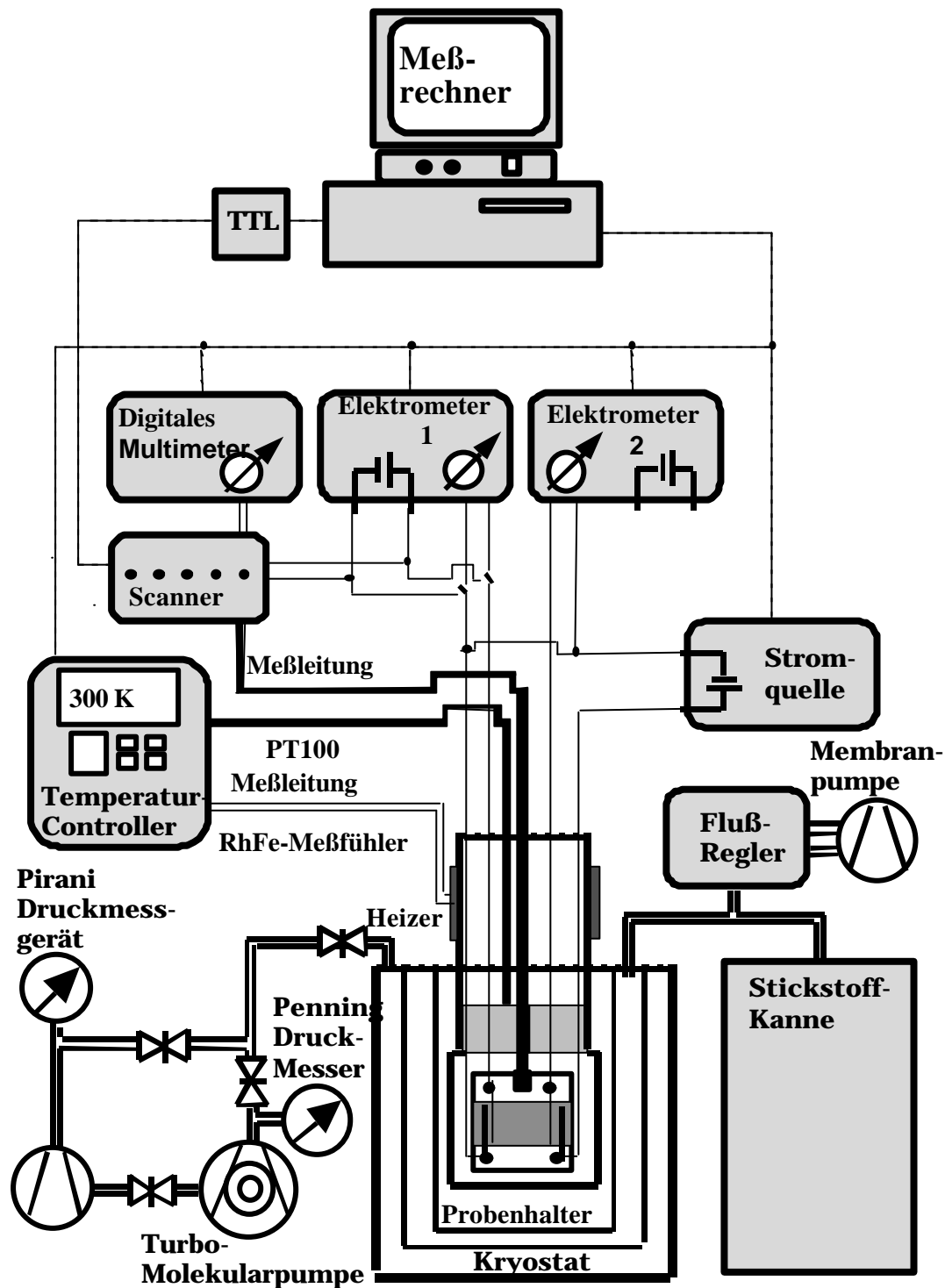


Abb. 2.3: Schematische Darstellung der Messapparatur für die temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen in der 4-Punkt bzw. der 2-Punkt-Anordnung (nach [7]).

2.4 Das Photoelektronenspektrometer

Die verwendeten Spektrometer waren Leybold Halbkugelanalysatoren (EA 10/100 und EA 11/100) mit einem großen Akzeptanzwinkel des Analysators. Beide Analysatoren sind mit differentiell gepumpten Entladungslampen für Valenzbandspektren (UPS) ausgestattet. Dabei werden im Messmodus konstanter relativer Auflösung (Bremsfaktor) 3 oder 4 die Helium I und Helium II Resonanzlinien zur Anregung benutzt. Die Auflösung liegt bei 0,1 eV für HeI und 0,2 eV für HeII Anregungen.

Messungen im Zusammenhang mit dem Passivierungsprojekt geschahen aufgrund der In-Situ Verbindung zur Depositionskammer (Abb. 2.1) auf der EA 10 Maschine, während die EA11 für Messungen im Rahmen des Aluminiumnitridprojektes aufgrund der In-Situ Verbindung zu einer UHV Präparationskammer für photoelektronenspektroskopische Untersuchungen genutzt wurde. Wie das EA10 Spektrometer besitzt das EA11 eine Röntgenröhre mit Mg K α Anregung für Rumpfniveauspektroskopie (XPS), zusätzlich können mit dem EA11 auch monochromatisierte XPS (MXPS) Spektren mittels Al K α Anregung gemessen werden.

Rumpfniveauspektren wurden üblicherweise bei konstanten absoluten Auflösungen (Passenergien von 50 eV) aufgenommen. Die Auflösung betrug dann 0,9 eV bei XPS beziehungsweise 0,6 eV unter MXPS Bedingungen. Bindungsenergieverschiebungen wurden üblicherweise mit einer Auflösung von 0,1 eV gemessen.

Die (M)XPS Messungen des EA11 Analysators wurden mit der Au 4f7/2 Linie der Bindungsenergie bei 84,0 eV kalibriert. Für die XPS Messungen auf dem EA10 Spektrometer wurde Paladium als Kalibrierungsreferenz gewählt (Pd 3d5/2 Linie bei 335,1 eV Bindungsenergie).

Näheres über die Photoelektronenspektroskopie in der Theorie und Anwendung wird im folgenden Kapitel behandelt.

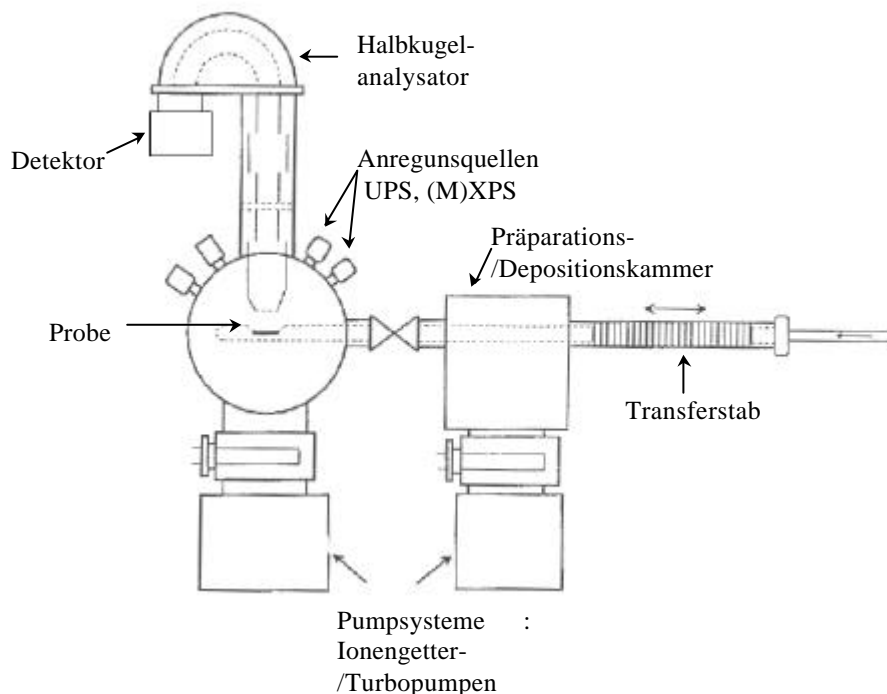


Abb. 2.4 Prinzipschema eines Photoelektronenspektrometers mit Halbkugelanalysator, Anregungsquellen, der vakuumtechnisch abtrennbaren Präparationskammer und dem Pumpsystem

3 Die Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie ist die für diese Arbeit wichtigste Analysemethode. Sie bietet die Möglichkeit, Auskünfte sowohl über die chemische Zusammensetzung der Oberflächenschicht als auch über die elektronischen Zustände des Festkörpers im allgemeinen zu erhalten. Mit Kenntnis der elektronischen Zustände können Fragen wie zum Beispiel die nach der Anordnung von Oberflächenatomen, indirekt auch der Lage von Adsorbatatomen oder auch spezielle Eigenschaften wie die der Elektronenaffinität beantwortet werden.

Die Methode der Photoelektronenspektroskopie (PES) ist eine verhältnismässig alte und weitverbreitete Analysemethode und wird im Detail vielfach in der Literatur beschrieben [z.B. 8,9]. Daher wird das Prinzip der PES nur kurz und insofern angesprochen werden, als dass es Grundlagen für das Verständnis dieser Arbeit schafft.

3.1 Das Prinzip der Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie hat den photoelektrischen Effekt, kurz Photoeffekt, zur Grundlage, welcher bereits 1887 von H. Hertz [10] entdeckt wurde. Darunter versteht man die Emission von Elektronen aus einem Festkörper durch Einstrahlung von Licht.

Albert Einstein erhielt 1921 den Nobelpreis in Physik „for the photoelectric law and his work in the domain for theoretical physics“. Einstein gelang die Erklärung des Photoeffektes mit Hilfe der Quantennatur des Lichtes [11]. Strahlt ein Lichtquant der Frequenz ω auf die Probe, kann durch die Detektion der kinetischen Energie E_{kin} des Elektrons auf die Bindungsenergie des Elektrons E_B im Festkörper geschlossen werden. Die Energiebilanz ist in Gleichung (3.1) beschrieben, wobei ϕ die Austrittsarbeit ist.

$$E_B = \hbar\omega - E_{\text{kin}} - \phi \quad (3.1)$$

Im Photoelektronenspektrometer wird Licht definierter Wellenlänge auf die zu untersuchende Probenoberfläche eingestrahlt und die emittierten Elektronen detektiert. Die Photoelektronen können bezüglich ihrer Energie, ihres Impulses und Spins untersucht werden. Je nach dem Energiebereich der benutzten Lichtquelle wird die Photoelektronenspektroskopie aufgeteilt in

- Ultraviolette Photoelektronenspektroskopie (UPS) im Bereich von wenigen eV bis $\hbar\omega \approx 100\text{eV}$, wobei Gasentladungslampen (He, Ar, Ne) als Anregungsquellen dienen, und
- X-Ray Photoelektronenspektroskopie (XPS) im Bereich von $\hbar\omega \approx 100\text{eV}$ bis über 1000eV , wobei Röntgenröhren (Mg, Al, Y,...) eingesetzt werden.

Von besonderer Bedeutung ist heutzutage der Einsatz von energetisch durchstimmbaren Synchrotronquellen, worauf hier nicht näher eingegangen wird.

Ursprünglich ist insbesondere XPS im Bereich der Chemie zur Identifizierung von chemischen Elementen auf der jeweiligen Probenoberfläche angewandt worden, woher der Name Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, kurz ESCA*, stammt.

In Abb. 3.1 sind die energetischen Verhältnisse im Festkörper und die gemessene Energieverteilung der Photoelektronen schematisch dargestellt. Der Festkörper besitzt diskrete räum-

* Nach: Kai Siegbahn, Nobelpreis 1981 „for his contribution to high resolution photoelectron spectroscopy“

lich stark lokalisierte elektronische Rumpfniveaus und ein Valenzband, welches von delokalisierten Elektronen bestimmt wird. Die Rumpfelektronen können wegen der höheren energetischen Anregung mittels XPS detektiert werden, während zur Ermittlung der energetischen Zustände im Valenzband oft UPS angewandt wird. Wie in Abb. 3.1 wird die Energieachse im Festkörper üblicherweise in Bindungsenergie angegeben, welche ihren Nullpunkt an der Fermikante hat.

Die Messgröße der im Analysator detektierten Energieverteilung ist dagegen die kinetische Energie der Elektronen. Nullpunkt ist hier das gegenüber der Fermienergie E_F um die Austrittsarbeit ϕ verschobene Vakuumniveau E_{vak} .

Die Austrittsarbeit ϕ ist ein Maßstab für die Höhe der Potentialbarriere, welche die Elektronen bei ihrem Austritt aus der Oberfläche ins Vakuum überwinden müssen.

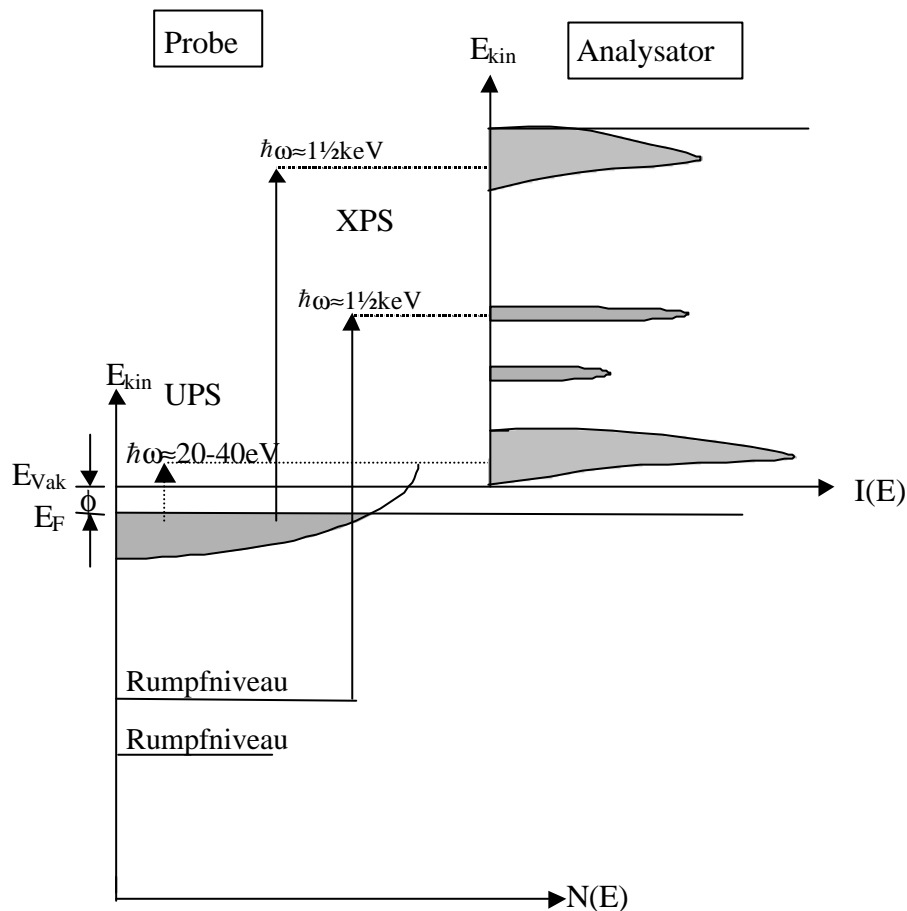


Abb. 3.1 : Schematische Darstellung der Energiezustände im Festkörper und der gemessenen Energieverteilung der Photoelektronen im Analysator nach XPS bzw. UPS -Anregung.

Wie in Abb. 3.1 angedeutet ist, beobachtet man im Analysator keine Niveaus von exakt einer Energie, sondern verbreiterte Linien. Die Breite der Rumpfniveaus resultiert aus der Auflösung des Spektrometers, aus der Lebenszeit der Lochzustände und wird verbreitert durch niedrigerenergetische Anregungen am Fermi-niveau als Begleiterscheinung zur Ionisation des Rumpfzustandes, was zu einer asymmetrischen Verbreiterung der Linie führt.

Um die Auflösung zu optimieren, wird oft monochromatisierte Röntgenstrahlung zur Anregung benutzt, wir sprechen dann von MXPS. Abb. 3.2 zeigt den Effekt der Monochromatisierung der Aluminium K_α Emissionslinie.

Neben der Hauptanregungslinie tragen ohne Monochromatisierung Nebenlinien zur Anregung bei, die berücksichtigt werden müssen; sogenannte Satelliten.

In dieser Arbeit sind die XPS-Spektren, sofern nicht anders beschrieben, nach Kenntnis der Lage der Satellitenlinien gewichtet nach ihren relativen Intensitäten korrigiert worden. Laboranregungsquellen die auch für diese Arbeit benutzt worden sind, sind samt ihrer Satellitenanregungen und relativen Intensitäten in Tabelle 3.1 aufgetragen [8].

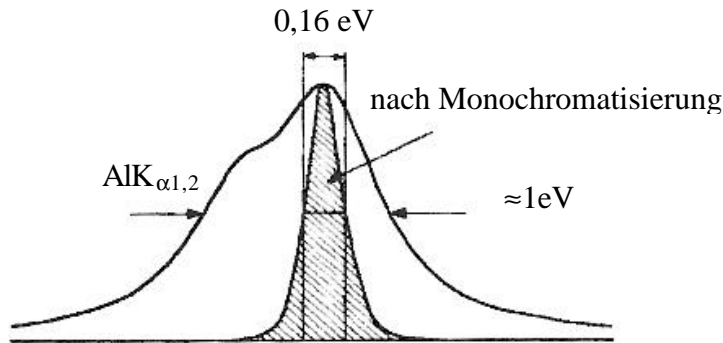


Abb. 3.2: Spektrale Verteilung der AlK_{α} Linie und der Effekt durch Monochromatisierung (aus [12])

Quelle	Energie [eV]	Relative Intensitäten	Linienbreite [meV]
HeI	21,22	100	3
Satelliten	23,09; 23,75; 24,05	2,0; 0,4; 0,1	
HeII	40,82	20*	17
	48,38	2*	
Satelliten	51,0; 52,32; 53,0	0,6; 0,2; 0,1	
Mg $K_{\alpha 1,2}$	1253,6	100	680
Satellit $K_{\alpha 3}$	1262,1	9	
Satellit $K_{\alpha 4}$	1263,7	5	
Al $K_{\alpha 1,2}$	1486,6	100	830
Satellit $K_{\alpha 3}$	1496,3	7	
Satellit $K_{\alpha 4}$	1498,3	3	

Tabelle 3.1: Anregungsquellen mit ihren Energien und relativen Intensitäten (genähert) sowie deren Satellitenlinien nach [8].

3.2 Die Oberflächensensitivität der PES

Die mittlere freie Weglänge von Photoelektronen der Energien bis zu 1,5 keV beträgt in kondensierter Materie etwa zwischen 0,2 und 2,5 nm. Sie wird durch Elektron-Elektron-Stöße, Elektron-Phonon-Wechselwirkungen, Plasmonenverluste, etc. bestimmt. Die sogenannte universelle Kurve in Abbildung 3.3 zeigt den Zusammenhang der mittleren freien Weglänge von der kinetischen Energie der Photoelektronen. Es handelt sich nicht um eine exakt definierte Kurve, da die Verlustprozesse und somit die mittlere freie Weglänge element- und strukturabhängig sind.[8] Das dargestellte schraffierte Band gibt die Streuung der Werte wieder. Die maximale Informationstiefe liegt bei etwa dem dreifachen Wert der mittleren freien Weglänge. Aus größeren Tiefen gelangen nur noch Anteile im geringen Prozentbereich an die

* Die relative Intensität ist von den Entladungsbedingungen der Heliumlampe abhängig. Daher gelten die angegebenen Werte nur näherungsweise.

Oberfläche. Aus Abb. 3.3 wird klar, dass die gesamte Photoelektronenspektroskopie, allerdings besonders ausgeprägt PES mittels He, speziell HeII Anregung eine sehr oberflächenempfindliche Methode ist

Bei kinetischen Energien um 100 eV stammen etwa die Hälfte, bei Elektronen mit einer Austrittstiefe von etwa 1 nm, immerhin noch etwa 30 % der Photoelektronen, aus der obersten Atomlage.

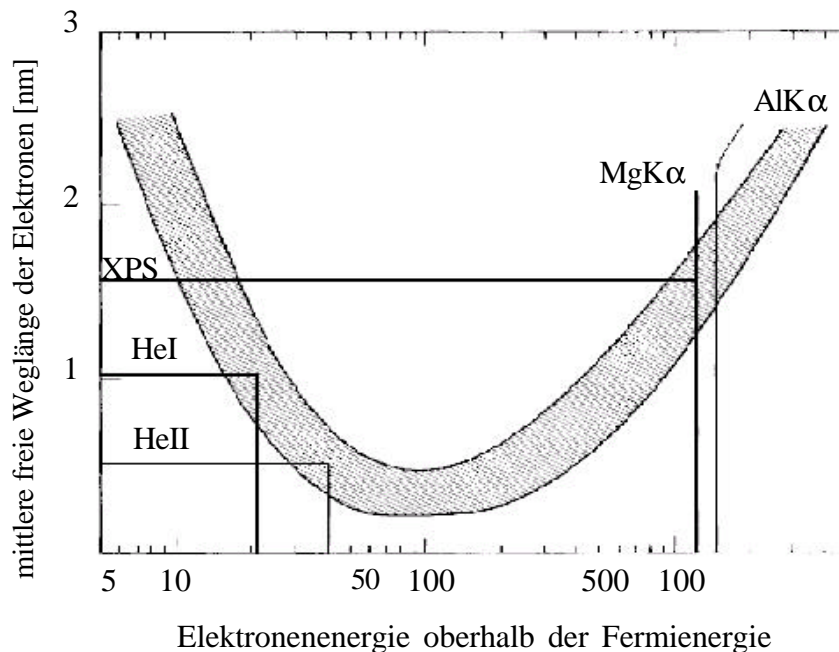


Abb. 3.3: Die universelle Kurve der mittleren freien Weglänge der Photoelektronen in Abhängigkeit von der kinetischen Energie, dargestellt als Band, dass die meisten vorhandenen Daten umfasst (aus [8]). Hier verwendete Anregungsenergien sind eingetragen.

Bedeckungen der Oberfläche von einer Zehntel Monolage können noch mittels PES detektiert werden. Damit sind allerdings auch große technische Anforderungen an das Experiment gestellt, um sicherzustellen, dass Proben definierter Oberflächen untersucht werden können.

Nimmt man an, dass jedes Fremdatom an der Probenoberfläche adsorbiert (Haftkoeffizient 1) wird bei einem Restgasdruck von $1,33 \cdot 10^{-6}$ mbar eine Bedeckung von einer Monolage in einer Sekunde auf der Probenoberfläche erreicht (entspricht einem Langmuir). Je nach gewünschter Information können schon bei geringeren Bedeckungen keine aussagekräftigen Informationen über das zu untersuchende Material mehr gefunden werden. Zum Beispiel können schon geringe Kontaminationen eine Rekonstruktion der Oberfläche zerstören. Um mehrere Stunden Zeit zu haben, bis eine Monolage an der Oberfläche adsorbiert, muss im Ultrahochvakuumbereich (UHV) bei etwa $1 \cdot 10^{-10}$ mbar gearbeitet werden*. Im allgemeinen sind die Haftkoeffizienten der Fremdatome kleiner als 1, sodass Druckbereiche bis zu $1 \cdot 10^{-9}$ mbar üblicherweise ausreichen, um in einem angemessenen Zeitrahmen keine bedeutenden Kontaminationen zu erhalten. In diesem Projekt ist sowohl bei der Herstellung als auch im Messbetrieb durchweg bei einem Basisdruck von weniger als $4 \cdot 10^{-10}$ mbar gearbeitet worden,

* Des weiteren ist aufgrund einer erstrebenswerten großen mittleren freien Weglänge der Photoelektronen im Analysator im möglichst geringen Druckbereich zu arbeiten.

um eine Kontamination der Aluminiumnitridoberfläche insbesondere durch Sauerstoff zu verhindern.

Abschliessend soll noch erwähnt werden, dass bei jeder PES Messung eine Überprüfung der Spektren hinsichtlich einer eventuellen Aufladung der Proben aufgrund ihres hohen spezifischen Widerstandes und einer eventuell zu großen Probendicke vorgenommen wurde. Das gemeinsame Betreiben der XPS und UPS Quellen bedingt einen erhöhten Photonenstrom, welcher bei Aufladung eine Spektrenverschiebung zur Folge hätte. Proben, die Aufladungen zeigten, wurden nicht zur Auswertung herangezogen.

3.3 Das Drei-Stufen-Modell

Berglund und Spicer führten zur Beschreibung der Photoemissionsspektren das Drei-Stufen-Modell ein [13]. Obwohl dieses Modell einige Vereinfachungen beinhaltet, wie die fast vollständige Vernachlässigung von Oberflächeneffekten, handelt es sich doch um ein sehr erfolgreiches Modell zur Beschreibung des Photoemissionsprozesses. Es beschreibt den Vorgang der Photoelektronenemission als eine Abfolge von drei einzeln betrachtaren Prozessen:

1. Anregung eines Elektrons im Festkörper durch ein Photon
2. Sein Transport durch den Festkörper zur Oberfläche
3. Austritt des Photoelektrons aus dem Festkörper ins Vakuum

Die Anregung des Elektrons (Schritt 1) kann mit oder ohne Impulserhaltung des Elektrons erfolgen. Bleibt der Elektronenimpuls erhalten, kann die Energieverteilung N_{dir} der gemessenen Photoelektronen dieses direkten Übergangs wie folgt beschrieben werden:

$$N_{dir}(E, \hbar \mathbf{w}) \propto \sum_{i,f} \int_{BZ} d^3 k |M_{if}|^2 \mathbf{d}(E_f(\vec{k}) - E_i(\vec{k}) - \hbar \mathbf{w}) \cdot \mathbf{d}(E - E_f(\vec{k})) \quad (3.2)$$

Dabei wird die Summe über alle Anfangs- (i wie initial) und Endzustände (f wie final) geführt, die die Energiebilanz der ersten Deltafunktion erfüllen und zwar integriert über die Brillouinzone (BZ). Die zweite Deltafunktion berücksichtigt, dass nur Elektronen der Energie E im Analysator nachgewiesen werden und M_{if}^* ist das Übergangsmatrixelement.

Ohne Impulserhaltung erhalten wir eine Energieverteilung N_{ind} der indirekten Übergänge, welche sich im wesentlichen dadurch von (3.2) unterscheidet, dass ohne \mathbf{k} -Erhaltung über alle Anfang- und Endzustände zu integrieren ist (bei indirekten Übergängen sind z.B. noch Phononen am Prozess beteiligt).

$$N_{ind}(E, \hbar \mathbf{w}) \propto \sum_{i,f} \int_{BZ} d^3 k_i d^3 k_f |M_{if}|^2 \mathbf{d}(E_f(\vec{k}_f) - E_i(\vec{k}_i) - \hbar \mathbf{w}) \cdot \mathbf{d}(E - E_f(\vec{k}_f)) \quad (3.3)$$

Nach [8] kann (3.3) folgendermaßen faktorisiert werden:

* $M_{if} = \langle \mathbf{y}_f | H | \mathbf{y}_i \rangle$ \mathbf{y} Wellenfunktion, H Hamiltonoperator des ungestörten Photoelektrons
 M wird oft durch entsprechende Wirkungsquerschnitte beschrieben.

$$N_{ind}(E, \hbar \mathbf{w}) \propto \left\langle |M_{if}|^2 \right\rangle \cdot \sum_i \int_{BZ} d^3 k_i \mathbf{d}(E - E_i(\vec{k}_i) - \hbar \mathbf{w}) \cdot \sum_f \int_{BZ} d^3 k_f \mathbf{d}(E - E_f(\vec{k}_f)) \quad (3.4a)$$

$$N_{ind}(E, \hbar \mathbf{w}) \propto \left\langle |M_{if}|^2 \right\rangle \cdot N_i(E_i) \cdot N_f(E) \quad (3.4b)$$

Bei indirekten Übergängen ist die Energieverteilung der Photoelektronen N_{ind} proportional zu den Zustandsdichten der Anfangs- und der Endzuständen gewichtet mit einem mittleren Übergangsmatrixelement. Somit stellt N_{ind} ein Abbild der besetzten Elektronenzustände dar, sofern das Matrixelement nur schwach von der Energie abhängt und die Endzustandsdichte strukturlos ist.

Das angeregte Elektron muss – im zweiten Schritt – an die Oberfläche gelangen, wobei die Wahrscheinlichkeit besteht, dass es durch Stossprozesse Energie verliert. Es kann dabei mit einzelnen Elektronen oder Phononen wechselwirken, was eine Thermalisierung zur Folge hat, die zu einem Sekundärelektronenuntergrund hauptsächlich im niederkinetischen Energiebereich des Spektrum führt. Oder das gesamte Elektronensystem wird in Form von Plasmonen angeregt, was zu einem typischen Energieverlust und dem Auftreten von Satelliten führt.

Normalerweise behindert den Austritt der Elektronen aus dem Festkörper – Schritt 3 – eine Potentialbarriere von typischerweise 2 bis 5 eV an der Oberfläche. Elektronen genügend hoher kinetische Energie können nach Überwindung dieser Barriere im Analysator nachgewiesen werden. Dabei ist zwischen Primärelektronen, die ohne vorhergegangene Stossprozesse ins Vakuum gelangen und den bereits angesprochenen Sekundärelektronen zu unterscheiden. Die Primärelektronen kommen typischerweise aus einer Schicht, die nicht tiefer als 0,5 bis 2 nm tief unter der Oberfläche liegt (s. Abb.3.3). Durch Stossprozesse wird die mittlere freie Weglänge der Sekundärelektronen verringert.

Unter Berücksichtigung der Energieverteilung der Sekundärelektronen $N_s(E, \hbar \mathbf{w})$ und eines Faktors $C(E, \hbar \mathbf{w})$ – der die Wahrscheinlichkeiten beschreibt, dass ein angeregtes Elektron die Oberfläche erreicht (Transportwahrscheinlichkeit) und die Oberflächenbarriere überwindet (Emissionswahrscheinlichkeit) – wird (3.2) zu:

$$N_{dir}(E, \hbar \mathbf{w}) \propto C(E, \hbar \mathbf{w}) \cdot \sum_{i,f} \int_{BZ} d^3 k |M_{if}|^2 \mathbf{d}(E_f(\vec{k}) - E_i(\vec{k}) - \hbar \mathbf{w}) \cdot \mathbf{d}(E - E_f(\vec{k})) + N_s(E, \hbar \mathbf{w}) \quad (3.5)$$

(3.5) kann in ein Linienintegral umgewandelt werden,

$$N_{dir}(E, \hbar \mathbf{w}) \propto C(E, \hbar \mathbf{w}) \cdot \sum_{i,f} \int_L \frac{dl |M_{if}|^2}{\left| \nabla_{\vec{k}} E_f(\vec{k}) \times \nabla_{\vec{k}} E_i(\vec{k}) \right|} + N_s(E, \hbar \mathbf{w}) \quad (3.6)$$

wobei sich das Linienintegral über die Schnittlinie der beiden in (3.7) beschriebenen Flächen erstreckt:

$$E_f(\vec{k}) - E_i(\vec{k}) = \hbar \mathbf{w} \quad (3.7a)$$

$$E_f(\vec{k}) = E \quad (3.7b)$$

Ist ein direkter Übergang mittels Energie $\hbar\mathbf{w}$ von E_i zu E_f möglich, so erscheint ein Peak, ein Maximum in N_{dir} sobald Anfangs- oder Endzustandsdichten einen kritischen Punkt zeigen, also sofern gilt:

$$\nabla_{\vec{k}} E_i(\vec{k}) = 0 \quad \text{oder} \quad \nabla_{\vec{k}} E_f(\vec{k}) = 0 \quad (3.8)$$

Im Fall indirekter Übergänge (z.B. in Flüssigkeiten, amorphen Festkörpern sowie im XPS – Bereich) erhalten wir entsprechend (3.4b) :

$$N_{ind}(E, \hbar\mathbf{w}) \propto C(E, \hbar\mathbf{w}) \cdot N_i(E - \hbar\mathbf{w}) N_f(E) |M_{if}|^2 + N_s(E, \hbar\mathbf{w}) \quad (3.9)$$

Für eine weiterführende Diskussion der Photoemission sei auf die Literatur verwiesen.[8,9,14]

4 Einführung in das Passivierungsprojekt

Die Zielsetzung dieses Projektes war die Optimierung von hochsperrenden Halbleiterbauelementen mit Hilfe von amorphen Kohlenwasserstoff ($a\text{-C:H}$)-Dünnschichtfilmen, die eine Oberflächenpassivierung bewirken sollten. Solche Hochleistungsbauelemente sind zum Beispiel Dioden, Transistoren oder Thyristoren, die dazu dienen, Strom in der Größenordnung bis zu einigen tausend Ampere und Spannungen im Bereich einiger Kilovolt zu steuern. Diese bipolaren, auf Siliziumbasis aufgebauten Bauelemente finden Anwendung als Hochleistungs-gleichrichter, -frequenzwandler oder -umwandler zum Beispiel in Drehstrommotoren für Lokomotiven, oder Flugzeugbordnetzen. Von besonderer Bedeutung ist daher die zuverlässige Langzeitstabilität dieser Bauelemente. Der kritische Bereich dieser Elemente ist der Randbereich, in dem der pn - Übergang an die Oberfläche tritt. Im Extremfall können äussere Einflüsse zu einem Durchbruch des Bauelementes an der Oberfläche und zu seiner Zerstörung führen. Diese Oberfläche gilt es, durch einen entsprechenden Randabschluss gegen den Einfluss solcher Ladungen zu schützen, kurz, das Bauelement zu passivieren. Im nächsten Kapitel wird auf diese Problematik näher eingegangen und herkömmliche Methoden zur Langzeitstabilisierung aufgeführt. Schliesslich werden die speziellen Eigenschaften von $a\text{-C:H}$ Schichten und deren Einsatz als Passivierungsschicht diskutiert.

4.1 Herkömmliche Verfahren zur Stabilisierung von Hochleistungsbauelementen

In dieser Arbeit wurden Dioden, die bei der ABB Lenzburg hergestellt wurden, bearbeitet und untersucht. Die folgenden Ausführungen werden sich auf die Diode als Bauelement beschränken.

Diese DC – Dioden müssen langzeitstabil Sperrspannungen bis zu 6000 Volt garantieren. In der Sperrspannungsschaltung* wird der Rekombinationsstrom zwischen dem n - und dem p - Gebiet stark unterdrückt. Ab einer gewissen Sperrspannung wird – abhängig vom Halbleitermaterial und seiner Leitfähigkeit – durch das entstehende elektrische Feld ein Durchbruch des Bauelementes mit einem plötzlich stark eintretenden Strom ausgelöst. Dies geschieht durch Stossionisation oder dem Aufbrechen von (meist Si-)Paarbindungen des Bauelementematerials (Zener-Effekt) mit lawinenartiger Multiplikation der Ladungsträger im Volumen des Bauelementes. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass diese Beschreibung der Ladungsträgermultiplikation den Volumendurchbruch definiert. Das Ziel der Oberflächenbehandlungen ist es, die durch den Volumendurchbruch definierte Sperrspannung zu erreichen.

Hochsperrende Dioden werden in den heutigen Herstellungsprozessen zunehmend in der „Punch-Through“ Dimensionierung hergestellt. Bei dieser Bauweise ist die Basisweite zu gering, um die Feldstärke über die Raumladungszone vollständig abzubauen. „Punch – Through“ dimensionierte Dioden haben ihren Ursprung in der technischen Notwendigkeit, die Siliziumscheibe möglichst dünn zu dimensionieren, um eine ausreichende Dynamik des Bauelementes zu gewährleisten und die Verlustleistung zu minimieren. Die „Punch-Through“ Bauweise hat den Nachteil, dass am Rand des Bauelementes kritische Feldverteilungen entstehen können, wodurch seine Eigenschaften insbesondere in Sperrrichtung durch die

* Dabei liegt eine negative Spannung an der p-Region an, eine positive am n-Gebiet.

Beschaffenheit der Oberfläche bestimmt werden. Beim „Punch-Through Effekt“, reicht die Sperrschicht des isolierenden Übergangsbereiches durch die n- Basis hindurch und regt die p-Basis zur Injektion an. Der Verlauf der Raumladungszone (Rlz) eines pn - Übergangs mit „Punch-Through“ ist in Abb. 4.3 dargestellt.

Ein weiteres Charakteristikum dieser „Punch-Through“ dimensionierten Dioden ist die schwache Dotierung des n-Grundmaterials (ca. 10^{12} Atome/cm³)*. Die für das Bauelement charakteristische Durchbruchfeldstärke für die Auslösung der Lawinenmultiplikation der Ladungsträger im Volumen wird durch eine an das Basisgebiet anschliessende niederohmige n-dotierte Pufferschicht erreicht (dazu werden zum Beispiel Goldpartikel eingebracht). Durch den hohen spezifischen Widerstand des n-Basisgebiets wird wiederum die Volumenfeldstärke am pn - Übergang reduziert, was dem spontanen Ausfall des Bauelementes durch z.B. Höhenstrahlung entgegenwirkt, wodurch hohe Sperrspannungen im kV-Bereich erreicht werden. Die schwache Grunddotierung der hochsperrenden Bauelemente hat jedoch eine erhöhte Empfindlichkeit des Sperrverhaltens durch den Einfluss von Oberflächenladungen aus der Umgebungsatmosphäre zur Folge. Schon die natürlich entstehende Siliziumoxidschicht führt zu deutlichen Potentialveränderungen an der Oberfläche. Eine Si/SiO_x Grenzschicht weist typischerweise positive Oberflächenladungen auf. [15] Der Einfluss solcher Oberflächenladungen wird im folgenden Kapitel näher erläutert.

4.1.1 Der Einfluss von Oberflächenladungen bei p⁺n – Übergängen und Randkonturierung

In Abb. 4.1 ist der Verlauf der Raumladungszone (Rlz) eines p⁺n – Übergangs dargestellt, der in Sperrrichtung geschaltet ist. Der Einfachheit halber ist ein ebener Übergang dargestellt. Durch die Sperrpolung des hochsperrenden pn - Übergangs hat sich eine breite Raumladungszone (Rlz) ausgebildet. In Abb. 4.1 a.) wird gezeigt, wie sich eine negative Ladung an der Oberfläche für den Verlauf der Raumladungszone auswirkt. Es wird eine positive Gegenladung im Halbleiter hervorgerufen, die im n - Gebiet die Anzahl der ionischen Donatoren erhöht, was zu einer Aufweitung des Sperrgebietes führt. Im p⁺ - Gebiet führen die negativen Ladungen dagegen zu einer Schwächung der Rlz, da die Gegenladungen eine Akkumulation von Löchern bedingt, die die geladenen Akzeptoren an der Oberfläche neutralisieren. Das p⁺ - Gebiet ist allerdings höher dotiert als das n - Gebiet, daher ist das zur Kompensation erforderliche Volumen und die daraus resultierende Sperrschichtweitenänderung im p⁺ - Gebiet sehr viel kleiner. Insgesamt resultiert eine Aufweitung der Rlz, die Sperrfähigkeit wird somit nicht beeinträchtigt. Die Aufweitung des Sperrgebietes im n - Gebiet kann aber bei zu geringer Dicke dieses Gebietes dazu führen, dass die Rlz an den elektrischen Kontakt stösst. Solch ein „Punch-Through“ würde zu stark erhöhten Sperrströmen führen (s.o.).

Positive Oberflächenladungen (Abb. 4.1b.) induzieren entsprechend negative Spiegelladungen im Halbleiter, die die in Abb. 4.1b.) gezeigten Krümmungen der Sperrschichtränder zur Folge haben und die Sperrschichtweite im n-Gebiet stärker als im p⁺ - Gebiet reduzieren. Diese resultierende Verringerung der Sperrschichtweite bedingt eine erhöhte elektrische Feldstärke an der Oberfläche des Halbleiters, die das Sperrverhalten des Bauelementes bestimmt. Schlimmstenfalls kann durch eine genügend hohe Sperrspannung ein Lawinendurchbruch an der Oberfläche ausgelöst werden, während das Volumen noch voll sperrfähig ist. Die dadurch

* Im Randbereich ist die Grunddotierung überkompensiert. In diesem Fall spricht man von p⁺n – Übergängen.

resultierenden randnahen Sperrströme können durch die lokale Erwärmung das Bauelement thermisch zerstören.

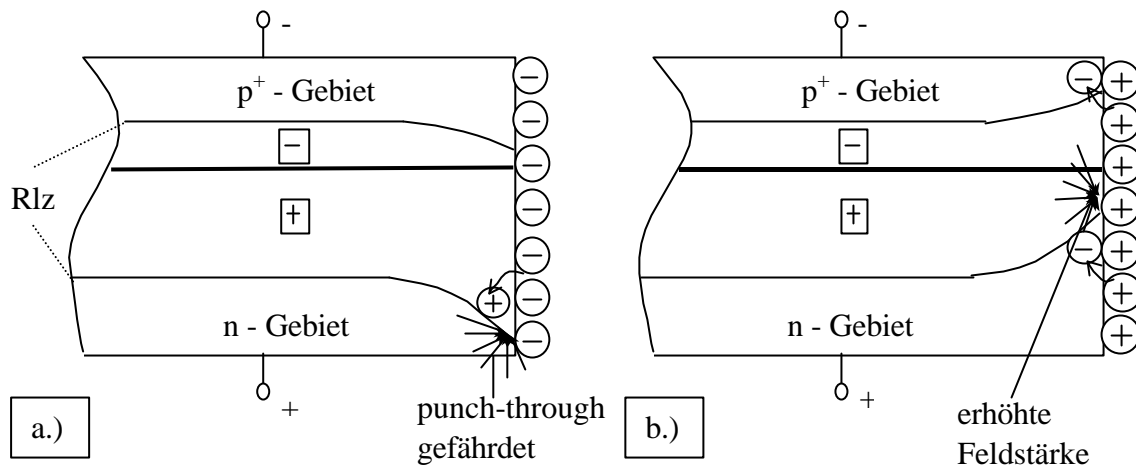


Abb. 4.1: Einfluss von negativen (a.) und positiven (b.) Oberflächenladungen auf die Raumladungszone (Rlz) eines ebenen p^+n -Übergangs. Näheres im Text.

Dem verfrühten Durchbruch an der Oberfläche wird durch eine mechanische oder nasschemische Behandlung teilweise entgegengewirkt. Dazu wird das Randgebiet entlang des pn -Übergangs konturiert, um dadurch die Raumladungszone aufzuweiten und Oberflächenfeldstärken zu reduzieren.

Wird ein Randschliff angebracht, bei dem der Querschnitt des Halbleiters vom hochdotierten zum niedrigdotierten Gebiet zunimmt, spricht man von einem negativen Schliffwinkel (Abb. 4.2). Durch die unterschiedlich starke Dotierung der Gebiete entsteht so ein Defizit an Akzeptorladungen an der Oberfläche. Es stellt sich ein Ladungsgleichgewicht im Gesamtsystem ein, indem im p^+ -Gebiet zusätzliche Akzeptoren freigesetzt (ionisiert) und geladene Donatoren im n -Gebiet durch Elektronen neutralisiert werden. Insgesamt führt dies zu einer Aufwölbung des Sperrschichtandes an der Oberfläche. Bei einem kleinen negativen Winkel wird zunächst allerdings die Raumladungszone schmaler. Dies liegt daran, dass die schwächere Dotierung des n -Gebietes einen räumlich größeren Bereich des Ladungstransfers an der Oberfläche bedingt als im stärker dotierten p^+ -Gebiet, wodurch sich der Sperrschichtrand stärker als im p^+ -Gebiet aufwölbt.

Durch eine weitere Verkleinerung des Schliffwinkels erreicht die Sperrschichtgrenze im n -Gebiet den metallurgischen pn -Übergang, wo sie gepinnt ist. [16,17] Eine weitere Neutralisierung zusätzlicher Donatoren ist dann normalerweise nicht mehr möglich. Die Raumladungszone im p^+ -Gebiet wölbt sich jedoch weiter auf, schliesslich wird insgesamt eine Erweiterung der Raumladungszone und somit eine Reduzierung der Oberflächenfeldstärke erreicht. [18] Es kommt allerdings durch die starke Krümmung des Sperrschichtandes im p^+ -Gebiet zu einer Feldüberhöhung in einer Tiefe von etwa $30\text{ }\mu\text{m}$. (Punkt maximaler Feldstärke in Abb. 4.2)[19].

Der zur optimalen Reduzierung der Oberflächenfeldstärke und Vermeidung von Oberflächendurchbrüchen erforderliche Schliffwinkel ist in etwa dadurch gegeben, dass die Raumladungszone im p^+ -Gebiet auf einer Länge geschnitten werden muss, die größer als die Sperrschichtweite im Volumen ist. [20] Durch die große Sperrweite von hochsperrenden p^+n -Übergängen sind deshalb negative Schliffwinkel von $1\text{--}2^\circ$ notwendig.

Die maximal erreichbare Durchbruchsspannung liegt bei optimiertem Winkel bei etwa 90 Prozent der Volumendurchbruchsspannung.

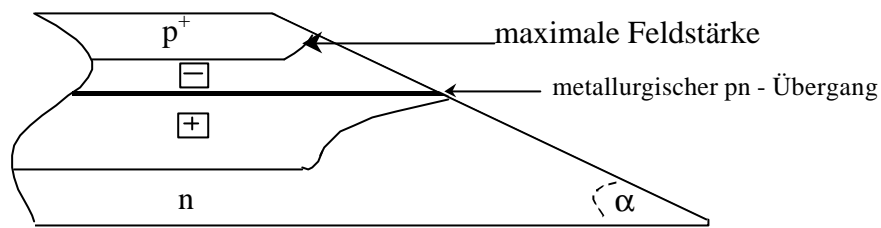


Abb. 4.2: p^+n – Übergang mit negativem Randabschlusswinkel α

Beim positivem Randabschluss, der die Querschnittsfläche des Halbleiters vom hochdotierten zum niedrigdotierten Gebiet verkleinert, verläuft analog zum negativen Winkel die Aufwölbung der Sperrschichttränder an der Oberfläche in umgekehrter Richtung. Auch mit Hilfe dieser Ansträgung wird eine Aufweitung der Raumladungszone erreicht. Dies geschieht durch das entstehende Defizit an Donatorladungen und der resultierenden stärkeren Aufwölbung der Sperrschichttränder im schwächer dotierten n - Gebiet schon bei größeren Winkeln als beim negativen Schliff. Die maximal erreichbare Sperrspannung hängt direkt vom Randwinkel ab. [21] Üblicherweise liegen die positiven Schliffwinkel bei etwa 30° .

Der positive Randabschluss führt im Vergleich zum negativen zu einem deutlich geringeren Verlust an aktiver Bauelementefläche. Der negative Abschlusswinkel wird aber aufgrund der besseren technischen Realisierbarkeit dem positiven Winkel oft bevorzugt und ist auch bei den hier untersuchten ABB-Dioden verwendet worden.

Die Randkonturierung ist ein für die Stabilität des Bauelementes wesentlicher Gesichtspunkt und wurde bei allen hier untersuchten Hochleistungsdioden durchgeführt. Wie die obigen Ausführungen gezeigt haben, gewährleistet eine Randkonturierung jedoch keinen optimierten Betrieb, der erst erreicht ist, wenn allein die Volumendurchbruchspannung die maximale Sperrspannung bestimmt. Zudem können Randkonturierungen den Einfluss von Oberflächenladungen zum Beispiel durch Verunreinigungen nicht abfangen. Daher werden bereits seit 40 Jahren [22] für die sogenannte Passivierung der Oberfläche Passivierungsschichten konzipiert. Um heutigen Ansprüchen zu genügen, sind für das Aufbringen einer Passivierungsschicht zur Abschwächung von Feldstärkespitzen und für langzeitstabile Potentialverhältnisse folgende Anforderungen gestellt:

- I. Saubere Präparation der Grenzfläche inklusive der Entfernung von Oxidschicht und Kontaminationen.
- II. Verhindern von Kriechströmen am Rand des Bauelementes
- III. Reduzierung der Oberflächenzustände
- IV. Abschirmen äußerer Felder und Ladungen
- V. Mechanischer Schutz der Oberfläche

4.1.2 Passivierungskonzepte

Die ersten Passivierungsschichten bestanden aus isolierenden Materialien. M. Atalla und Mitarbeiter sättigten 1959 [22] freie Bindungen an der Oberfläche des Materials (dangling bonds) mittels thermischer Oxidation ab und reduzierten so die Oberflächenladungsdichte.

Weitere Konzepte für Isolatorschichten sind Kautschuk- oder Glaspassivierungen. Bei dieser Art der Passivierungen werden oft Ionen in die Schicht mit eingebaut. Bei der thermischen Oxidation lagern sich prozessbedingt Alkaliionen an. Bei allen genannten Methoden nimmt die oxidische Grenzschicht des Bauelementes Feuchtigkeit auf, da die Passivierungsschichten wasserdurchlässig sind. Zwar wird bei der Kautschukpassivierung meist Blei zugeführt, um die durch Dissoziation entstehenden Wasserstoffionen zu molekularem Wasserstoff zu reduzieren, doch wird so nur eine hinreichend gute Passivierung für Bauelemente bis etwa 4 kV gewährleistet. [23]

Auch birgt die Glaspassivierung das Problem, dass bei großflächigeren Bauelementen die thermischen Spannungen zwischen der Passivierungsschicht und dem Silizium aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten zu groß werden.

Daher werden organische Passivierungsschichten bevorzugt, die eine genügend große Verformbarkeit gewährleisten, wie zum Beispiel Polyimidschichten.

Bei allen isolierenden Passivierungen stellt sich prinzipiell das Problem, dass äussere Ladungen der Umgebungsatmosphäre nicht abgeschirmt werden können (Punkt IV). Das elektrische Feld setzt sich durch den Isolator hindurch fort. Daher besteht im Grunde kein Unterschied darin, ob bewegliche Ladungen im Dielektrikum selbst angelagert werden, oder ob sie sich an der Oberfläche befinden. Durch diese Ladungen entstehen Instabilitäten, die sich im Driften der Sperrkennlinien äussern und zum Oberflächendurchbruch führen können.[24] Wie in Abb. 4.3 skizziert ist, kommt es aufgrund der Streufelder des sperrgepolten pn - Übergangs zur Trennung der positiven und negativen Oberflächenladungen.

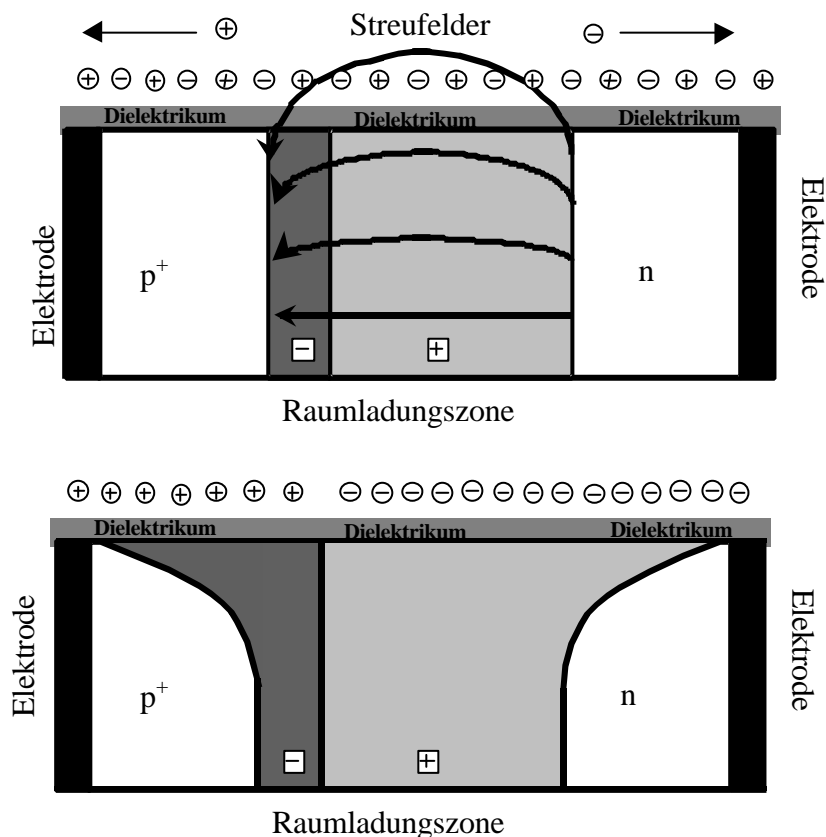


Abb. 4.3: Mit einem Dielektrikum passivierter sperrspannungsgepolter pn - Übergang unter Einfluss von Oberflächenladungen. Oben: Trennung der Ladungen durch Streufelder des sperrgepolten pn - Übergangs. Unten: Punch-Through der Raumladungszonen nach der Ladungstrennung

Schliesslich agglomerieren die positiven und negativen Ladungen im p^+ - bzw. n - Gebiet im Bereich der höchsten lateralen Feldstärkegradienten. Diese Aufladung ist analog zur Aufladung eines Kondensators zu betrachten und führt zu einer lokalen Erhöhung der Tangentialfeldstärke, die im Punch-Through des Bauelementes resultieren kann (Abb. 4.3 unten).

Um äussere Felder mittels vorhandener freier Ladungsträger abschirmen zu können, werden deshalb neuerdings halbisolierende Passivierungsschichten verwendet.

Die erste technisch eingesetzte halbisolierende Passivierungsschicht bestand aus sauerstoffhaltigem polykristallinem Silizium „SIPOS“ (Semi-Insulating Polycrystalline Silicon).[25] Bei den SIPOS Schichten zeigte sich, dass der spezifische Widerstand von weniger als $10^7 \Omega\text{cm}$ zu hohen parasitären Sperrströmen führte. Erst durch die Absättigung der Korngrenzen der polykristallinen Passivierungsschicht mit Sauerstoff [26] wurden hinreichend hochohmige Schichten erzielt. Nachteilig am SIPOS ist allerdings die relativ hohe Abscheidetemperatur von etwa 650°C . Weitere Passivierungskonzepte beruhten auf der Verwendung von amorphen halbisolierenden Schichten, wie dem amorphen Siliziumwasserstoff $a\text{-Si:H}$ [27]. Solche mittels Elektronenstrahlverdampfung hergestellten $a\text{-Si:H}$ Schichten eignen sich nach Optimierung der Schicht mittels Bordotierung und Temperung auch für Passivierungen von Hochleistungsbauelementen [20]. Allerdings ist dieser Prozess verhältnismässig aufwendig, zudem müssen diese Schichten wegen der Empfindlichkeit der Oberfläche gegenüber mechanische Einflüsse noch mit einer zusätzlichen Schutzschicht versehen werden.

Besonders vielversprechend für die Passivierung von Hochleistungsbauelementen sind amorphe Kohlenwasserstoffschichten ($a\text{-C:H}$). Dies liegt zum einen an ihren variablen Eigenschaften - je nach Herstellungsparametern kann zum Beispiel der optische Bandabstand im eV Bereich variiert werden, die Leitfähigkeit der Schichten kann sogar über 14 Größenordnungen eingestellt werden [28]. Des weiteren sind $a\text{-C:H}$ Schichten chemisch extrem beständig, können bei entsprechender Herstellung eine diamantähnliche Härte aufweisen (mechanischer Schutz), sind im Gegensatz zu Siliziumverbindungen dicht gegenüber Feuchtigkeit und können bei niedrigen Temperaturen (70°C) hergestellt werden. In jüngster Zeit sind $a\text{-C:H}$ Schichten für den Einsatz als Passivierungsschichten im Hochleistungselektronikbereich getestet worden. So berichten R. Barthelmeß und Mitarbeiter von sehr guten Passivierungserfolgen mittels $a\text{-C:H}$ Schichten bei GTO Thyristoren und Dioden im 5 bis 500 MW Bereich [29].

Im nächsten Kapitel wird zunächst den besonderen Eigenschaften von $a\text{-C:H}$ Schichten Rechnung getragen, die für den Einsatz als Passivierungsschicht von Interesse sind.

5 a-C:H als Passivierungsschicht

5.1 Strukturelle und physikalische Eigenschaften von a-C:H Schichten

5.1.1 Einleitung

Der Schwerpunkt der experimentellen Charakterisierung der amorphen Kohlenwasserstoffschichten lag in diesem Projekt bei den elektrischen Leitfähigkeits- und optischen Untersuchungen. Dies soll einleitend kurz erläutert werden.

Die wichtigste einzustellende Eigenschaft des amorphen Kohlenwasserstoffs für die Anwendung als Passivierungsschicht ist die elektrische Leitfähigkeit. Es muss dafür gesorgt werden, dass die a-C:H Schicht leitfähig genug ist, um Bildladungen abzuschirmen, ohne parasitäre Ströme über die Schicht im entscheidenden Maße entstehen zu lassen. Da im Betrieb der Hochleistungsbauelemente eine Erwärmung auf über 200°C nicht ungewöhnlich ist, ist das temperaturabhängige Verhalten der Leitfähigkeit der a-C:H Schichten für die Optimierung der Passivierungsschicht ebenfalls von Interesse.

Die Besonderheit des Mechanismus der elektrischen Leitfähigkeit bei amorphen Kohlenwasserstoffschichten gegenüber anderen amorphen Halbleitern soll aufgrund der engen Verknüpfung mit den strukturellen Eigenschaften der Schicht und den daraus folgenden Schichteigenschaften näher untersucht und erläutert werden. Als zusätzliches Kriterium für den Einfluss der Prozessparameter auf die Schichteigenschaften wurde die optische Absorption untersucht. Durch die gemeinsame Untersuchung der elektrischen und optischen Eigenschaften entsteht ein geschlossenes Bild der Abhängigkeit der Schichteigenschaften von den Herstellungsparametern. Weiterhin werden durch die optische Analyse Informationen über die Dicke der Schicht gewonnen. Indirekte Aussagen über Schichteigenschaften wie der Dichte der Schicht können durch den Zusammenhang zwischen dem Brechungsindex der Schichten und der spezifischen Dichte getroffen werden, relative Aussagen über die Zustandsdichte am Fermi-niveau durch die Auswertung der optischen Absorptionsspektren.

5.1.2 Strukturmodell

Nach dem zuerst von Robertson [30] vorgeschlagenen und seitdem ständig weiterentwickelten Strukturmodell [z.B. 31,32] bestehen amorphe Kohlenwasserstofffilme im Grunde aus Bereichen von Clustern, die aus sp^2 koordinierten C-Atomen bestehen, welche in eine sp^3 koordinierte Matrix eingebettet sind. Die physikalischen Eigenschaften von a-C:H Schichten werden hauptsächlich vom Verhältnis der sp^2 - zu sp^3 - koordinierten Kohlenstoffatome und dem Wasserstoffgehalt der Schichten bestimmt (z.B. [33] oder [34]).

Mittels verschiedener Ionenstrahldepositionstechniken können sehr sp^2 -arme, sogenannte tetraedische t-a-C(:H) Schichten großer Härte hergestellt werden [35].

Wasserstoffreichere Schichten werden im PECVD Verfahren hergestellt, das in Kap. 2.1.1 näher beschrieben ist. Diese PECVD Schichten besitzen einen großen Anteil an Clustern mit sp^2 koordinierten Kohlenstoffatomen.

5.1.3 Leitfähigkeitsmodell

Bei PECVD $a\text{-C:H}$ Schichten zeigt sich im Gegensatz zu sonstigen amorphen Halbleitern kein Hinweis auf einen rein thermisch aktivierten Leitungsmechanismus (Im Gegensatz zu Behauptungen jüngerer Arbeiten im Zusammenhang mit amorph-kristallinen Heteroübergängen, die sich auf ein hier nicht nachvollziehbares für $a\text{-Si:H}$ und $a\text{-Ge:H}$ gültiges Modell der Leitfähigkeit der PECVD $a\text{-C:H}$ Schichten stützen [36].) Vielmehr weist die Leitfähigkeit der PECVD $a\text{-C:H}$ Schichten in guter Näherung ein Temperaturverhalten auf, das üblicherweise durch einen phononenunterstützten Tunnelprozess am Fermi-niveau interpretiert wird [37]. Dieses Multiphononenhopping (MP Hopping) nach Shimakawa und Miyake [38] ist in Abb. 5.1 schematisch dargestellt. Dieses Modell spiegelt die Strukturvorstellung von phononenunterstützten Hoppingprozessen zwischen den leitfähigen sp^2 Clustern in der isolierenden, diamantähnlichen sp^3 koordinierten Kohlenstoffmatrix wieder [39]. Im Gegensatz zum „variable range hopping“ Modell [40], welches den Elektronenübergang zwischen zwei fest definierten elektronischen Zuständen mit Hilfe eines Ein-Phononen-Prozesses erklärt, geht man im MP-Hopping Modell davon aus, dass mehrere Phononenanregungen dem Tunnelvorgang zwischen zwei graphitischen Clustern vorausgehen können. Wird durch die Veränderung von Herstellungsparametern eine Erhöhung der Konzentration der Cluster erwirkt, führt dies zu einer Verkleinerung des mittleren Clusterabstandes und damit zu einer erhöhten Tunnelwahrscheinlichkeit bzw. Leitfähigkeit. In analoger Weise wirkt sich eine Vergrößerung der Cluster aus, wobei zusätzlich die Anzahl der Zustände innerhalb der Cluster zunimmt. Von Relevanz bezüglich der elektrischen Leitung sind in diesem Zusammenhang die Schaffung bzw. Vermehrung von Zuständen in der Nähe des Fermi-niveaus, da Elektronenübergänge zwischen diesen Zuständen unter Beteiligung nur weniger Phononen möglich und damit eine hohe Sprungwahrscheinlichkeit gegeben ist.

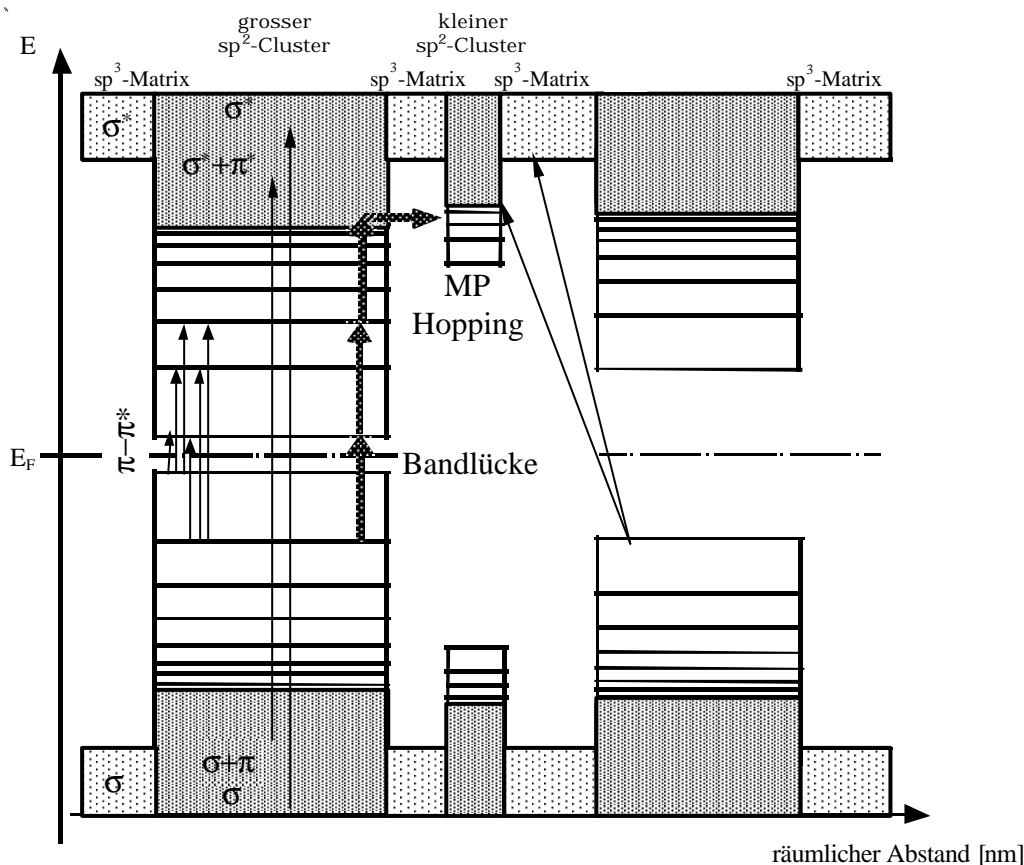


Abb. 5.1: Modell für die elektrische Leitung (Multiphononenhopping – breite Linien) und die optische Absorption (schmale Linien) von $a\text{-C:H}$.

5.1.4 Modell für die optische Absorption

Eine Definition der Bandlücke wie im kristallinen Festkörper ist beim $a\text{-C:H}$ nicht möglich. Beim amorphen Halbleiter verschwindet die Zustandsdichte auch weit entfernt von der Bandkante des kristallinen Materials nicht vollständig. Mott entwickelte das Konzept der Beweglichkeitslücke [41]. Schon kleine Störungen der Translationsinvarianz der Gitteratome eines Kristalls - beschreibbar durch ein Störpotential - führen nach Anderson [42] zu lokalisierten Bandausläuferzuständen. Nach Mott sind diese lokalisierten Zustände scharf gegen die ausgedehnten Zustände abgegrenzt. Die Ladungsträgerbeweglichkeit ist in den lokalisierten Zuständen sehr viel geringer als in den delokalisierten, die Grenze bildet die Beweglichkeitskante. Die Abhängigkeit der Größe der Beweglichkeitslücke von der Zustandsdichte macht es möglich, eine optische Bandlücke anhand eines bestimmten Absorptionswertes zu definieren. Unabhängig von einer absoluten Übereinstimmung mit der Beweglichkeitslücke ist diese ermittelte Bandlücke dann ein relatives Maß für die Lokalisierung der betreffenden Zustände. Im Prinzip ist die Wahl des Bandlückenparameters (zum Beispiel nach Cody [43] oder nach Tauc [44]) beliebig, es hat sich aufgrund der guten Anpassung an den Absorptionskurvenverlauf die Tauc - Bandlücke bewährt, die Ende der 60er Jahre für $a\text{-Si:H}$ entwickelt worden ist. Nach Tauc gilt im Falle des amorphen Halbleiters:

$$E\sqrt{\epsilon_2(E)} \propto (E - E_{Tauc}) \quad (5.2)$$

Dabei ist ϵ_2 der Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätskonstanten ϵ und E_{Tauc} der Bandlückenwert, der sich durch Extrapolation des Absorptionsverlaufs in der Tauc - Auftragung zur Abszisse ergibt.

Um die Absorptionsspektren zu erhalten, wurden aus den im Cary 5 gemessenen Transmissions- und Reflexionsspektren (siehe Kap. 2.2) numerisch mit Hilfe der Fresnelformeln und eines von A. Helmbold [6] dazu entwickelten Auswertprogramms die Kenngrößen n und k (und die Dicke) ermittelt. Gleichung (5.3) zeigt den Zusammenhang der ermittelten Größen n und k mit dem für die Tauc - Auftragung benötigten ϵ_2 .

$$N = n - ik = \sqrt{(\epsilon_1 + i\epsilon_2)\mu} \quad N = \text{komplexer Brechungsindex, } \mu = \text{Permeabilität} \quad (5.3)$$

Abb. 5.2 zeigt die Absorptionsspektren zweier unterschiedlich hergestellter $a\text{-C:H}$ Schichten in der Tauc - Auftragung. Charakteristisch für amorphe Kohlenwasserstoffschichten ist der in Abb. 5.2 deutlich zu beobachtende extrem flache und strukturlose Verlauf der Bandausläufer, bzw. Absorption bei niedrigen Energien. Dieser flache Absorptionsverlauf spricht im übrigen bereits für eine allgemein hohe Zustandsdichte am Fermi-niveau [46], was wiederum Voraussetzung für das Modell eines Hüpfprozesses zwischen lokalisierten Zuständen in der Nähe des Fermi-niveaus ist.

Wie bereits in Abb. 5.1 angedeutet, dominieren bei kleinen Anregungsenergien ausschließlich $\pi\text{-}\pi^*$ Übergänge das Absorptionsspektrum. Diese liegen dichter am Fermi-niveau als σ -Zustände und bilden dort die Valenz- und Leitungsbandkante [45].

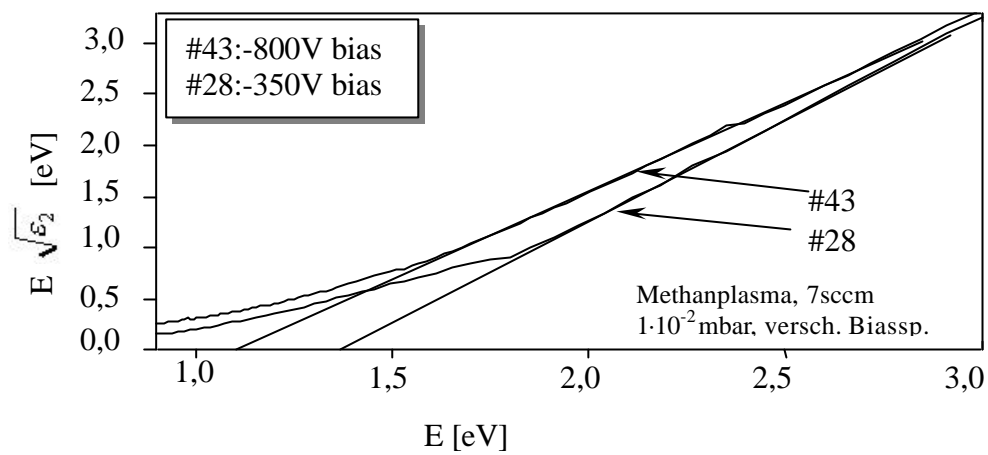


Abb. 5.2: Bestimmung der optischen Bandlücke zweier a-C:H Schichten mit Hilfe der Tauc - Auftragung ihrer aus den Transmissions- und Reflexionsspektren errechneten Absorptionsspektren

5.2 Ergebnisse: a-C:H als Passivierungsschicht

5.2.5 Optische und elektrische Eigenschaften von a-C:H Schichten unterschiedlicher Herstellungsparameter

Die abgeschiedenen amorphen Kohlenwasserstoffschichten wurden sowohl mittels Strom-Spannungskennlinien der beschichteten Bauelemente auf ihre Eignung als Passivierungsschicht getestet als auch im Labor auf ihre optischen und elektrischen Eigenschaften untersucht. In diesem Kapitel soll die Abhängigkeit zwischen den Abscheideparametern und den daraus resultierenden Eigenschaften der a-C:H Schicht aufgezeigt werden.

Die Eigenschaften und Herstellungsparameter eines repräsentativen Querschnitts der im Rahmen des Passivierungsprojektes hergestellten a-C:H Filme sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Es handelt sich dabei jeweils um Proben, deren Eigenschaften dem Mittelwert der ermittelten Daten identisch hergestellter Schichten am nächsten kommen. Der Fehler (und die Streuung der gemessenen Werte unter identischen Abscheidebedingungen abgeschiedener Schichten) bei der Bestimmung der optischen Bandlücke und der Schichtdicke liegt etwa bei 7%, die der Leitfähigkeitsmesswerte bei maximal ± 1 der ersten Dezimalstelle (ab $\sigma_{300K} = 1 \cdot 10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, der Fehler weniger leitfähiger Proben liegt bei bis zu 50%). Die bei $-350V$ abgeschiedenen Schichten wurden teilweise besonders vorbehandelt. Die mit einem * gekennzeichneten Schichten wurden mit einer Zugabe von Triethylboran (TEB) hergestellt. Darauf wird später näher eingegangen. σ_{300K} bezeichnet die Leitfähigkeit der Schicht bei Raumtemperatur, welche bei den Schichten #10&11 so klein ist, dass sie nicht mehr messbar war; die Extrapolation zu 300K ergab Werte $< 1 \cdot 10^{-13} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. E_{Tauc} bezeichnet die optische Bandlücke nach Tauc (s.o.).

#	Gas+Zusatz [sccm]	Druck [10^{-2} mbar]	Bias [-V]	σ_{300K} [Ωcm] $^{-1}$	Depositionsrate [nm/min]	E_{Tauc} [eV]
1	7CH ₄ +21Ar	1,1	200	1,20E-11	1,08	1,62
2	7CH ₄ +14Ar	1,1	200	1,17E-11	1,14	1,63
3	7CH ₄ +7Ar	1,1	200	1,14E-11	1,43	1,62
4	7CH ₄ +3,5Ar	1,1	200	1,10E-11	1,50	1,64
5	7CH ₄	1,1	200	1,08E-11	2,20	1,64
6	7CH ₄	0,5	200	8,45E-13	1,08	1,92
7	7CH ₄	0,75	200	2,10E-12	1,75	1,77
8	7CH ₄	1	200	9,91E-12	2,08	1,68
9	7CH ₄	1,5	200	6,15E-11	2,52	1,40
10	7CH ₄	0,5	100	<1e-13	0,60	2,50
11	7CH ₄	1	100	<1e-13	1,00	2,12
12	7CH ₄	1	150	1,88E-12	1,90	1,79
13	7CH ₄	1	185	6,01E-12	2,03	1,71
14	7CH ₄	1	225	1,42E-11	2,30	1,62
15	7CH ₄	0,5	250	3,10E-12	1,36	1,74
16	7CH ₄	0,75	250	6,28E-12	2,08	1,70
17	7CH ₄	1	250	1,95E-11	2,80	1,54
18	7CH ₄	1,5	250	8,45E-11	2,82	1,32

#	Gas+Zusatz [sccm]	Druck [10 ⁻² mbar]	Bias [-V]	S_{300K} [Wcm] ⁻¹	Depositionsrate [nm/min]	E _{Tauc} [eV]
19	7CH ₄	0,75	275	1,02E-11	2,32	1,66
20	7CH ₄	0,5	300	6,21E-12	1,50	1,72
21	7CH ₄	0,75	300	1,32E-11	2,50	1,59
22	7CH ₄	1	300	3,50E-11	3,18	1,47
23	7CH ₄	1,5	300	1,57E-10	3,65	1,24
24	7CH ₄	2	300	3,30E-10	4,40	1,16
25	7CH ₄	1	350	6,31E-11	3,03	1,32
26	7CH ₄	1	350	6,15E-11	3,13	1,38
27	7CH ₄	1	350	5,89E-11	3,03	1,41
28	7CH ₄	1	350	6,26E-11	3,10	1,36
29	7CH ₄	1	350	5,94E-11	3,07	1,35
30	7CH ₄	1	350	7,01E-11	3,27	1,35
31	7CH ₄	1	350	6,26E-11	3,18	1,38
32	7CH ₄	2,5	350	8,34E-10	5,53	1,13
33	7CH ₄	0,2	400	4,30E-12	0,70	1,72
34	7CH ₄	0,5	400	2,30E-11	2,92	1,57
35	7CH ₄	1	400	1,05E-10	4,18	1,29
36	7CH ₄	1,5	400	4,07E-10	4,48	1,15
37	7CH ₄	2	400	7,16E-10	6,44	1,13
38	7CH ₄	1	500	1,95E-10	6,10	1,23
39	7CH ₄	1	600	3,40E-10	7,00	1,17
40	7CH ₄	0,5	700	2,50E-10	6,40	1,23
41	7CH ₄	1	700	8,90E-10	9,10	1,14
42	7CH ₄	1	700	8,70E-10	8,90	1,12
43	7CH ₄	1	800	2,00E-09	12,37	1,07
44	7CH ₄ +TEB*	1	350	3,16E-09	5,05	1,03
45	TEB*	1	350	5,15E-09	5,36	0,99
46	7CH ₄ +TEB*	1	350	2,00E-08	7,21	0,94
47	7CH ₄ +TEB*	1	500	3,05E-10	6,40	1,2
48	7CH ₄ +TEB*	1	500	5,99E-10	7,57	1,14
49	7CH ₄ +TEB*	1,1	500	1,40E-09	9,80	1,09
50	TEB*	1	500	7,30E-08	13,80	0,91

Tabelle 5.1: Herstellungparameter sowie optische und elektrische Eigenschaften der untersuchten a-CH Schichten. TEB* bezeichnet die Schichten, die mit einer bestimmten Konzentration an Triethylboran hergestellt wurden.

5.2.6 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

Abb. 5.3 zeigt das Temperaturverhalten der Leitfähigkeit verschiedener im Rahmen dieses Projektes hergestellter a-C:H Schichten. Die dargestellten a-C:H Schichten wurden unter unterschiedlichen Bedingungen, zum Teil auch unter Beigabe von Bor hergestellt. Die Herstellungparameter können den Probennummer mit Hilfe der Tabelle 5.1 zugeordnet

werden. Die in doppeltlogarithmischer Darstellung nahezu linear verlaufenden $\sigma(T)$ Kurven bestätigen das Multiphononenhoppingmodell.

So weisen in dieser Auftragung leitfähigere Proben eine geringere Steigung auf. Im MP-Hoppingmodell ist diese Steigung ein Mass für die Zahl der im Leitungsmechanismus beteiligten Phononen. Bei Kurven geringer Steigung werden also weniger Phononen für den Leitungsmechanismus benötigt, die höhere Leitfähigkeit ist auf geringere Tunnelabstände zwischen den leitfähigen Graphitclustern zurückzuführen. Die Korrelation zwischen der Leitfähigkeit bei einer bestimmten Temperatur und der Steigung der temperaturabhängigen Leitfähigkeitskurven in der MP-Hopping-Auftragung in Abb. 5.3 führt zu einem Verhalten, bei welchem die extrapolierten Leitfähigkeiten einer charakteristischen Temperatur der a-C:H Schichten von etwa 1500 K zustreben, bei der diese eine Leitfähigkeit von etwa $1 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ besitzen (siehe auch [39]). Es ist allerdings bislang kein physikalischer Grund für dieses Verhalten bekannt.

Wie bereits beschrieben, ist für das Sperrverhalten des Bauelementes die spezifische Leitfähigkeit der a-C:H Schicht entscheidend. Daher ist die Kenntnis des Leitfähigkeitsverlaufs für den Einsatz von amorphen Kohlenwasserstoffen als Passivierungsschicht von besonderer Bedeutung. Offenbar ist unabhängig von den Herstellungsbedingungen ein Anstieg der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zu erwarten, der stärker ist, je weniger leitfähig die Schicht zu Beginn ist.

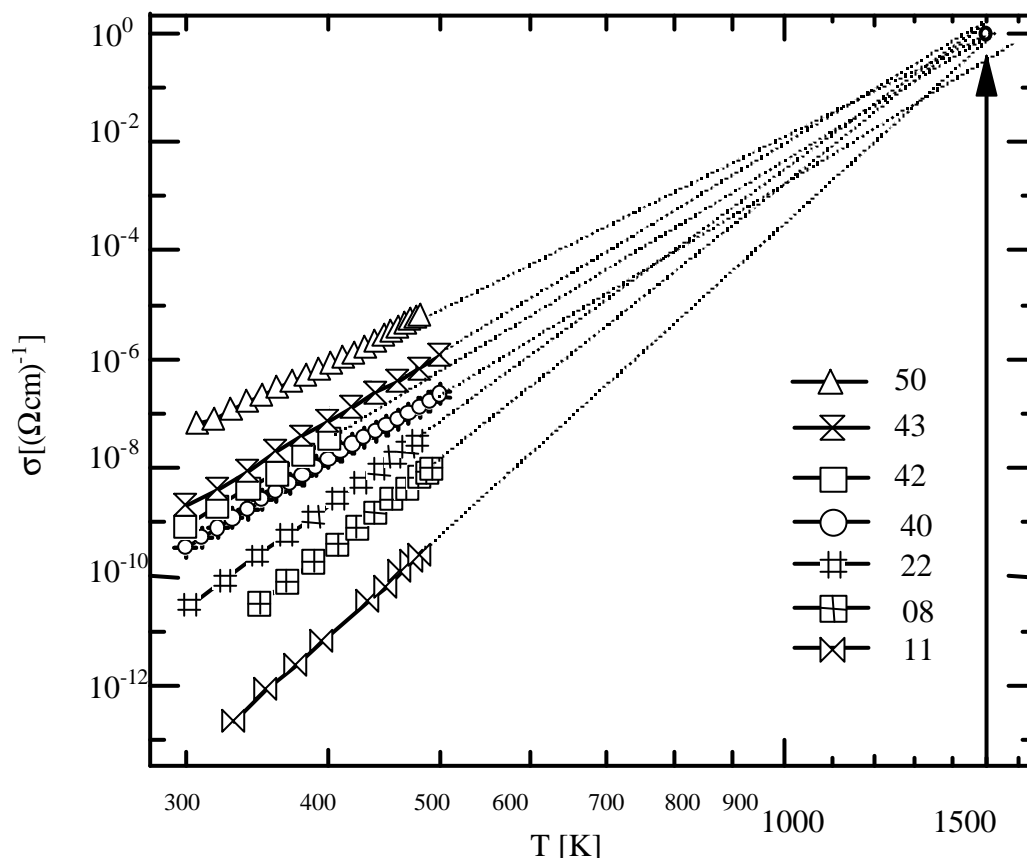


Abb. 5.3: Temperaturabhängige Leitfähigkeiten ausgewählter a-C:H Schichten. In der Extrapolation streben alle Graphen einer Leitfähigkeit von etwa $1 \text{ } (\Omega\text{cm})^{-1}$ bei 1500 K zu. Die Zuordnung der Schichten ist anhand der Probennummer über die Tabelle 5.1 möglich. Probe #50 ist mit Bor versetzt.

So steigt die Leitfähigkeit von Schicht 99 (s. Abb. 5.3) von 300 bis 500 Kelvin um 4 Größenordnungen, während die Variation im gleichen Temperaturintervall der Schicht 126

nur eineinhalb Größenordnungen beträgt. Mit zunehmender Temperatur werden die abgeschiedenen Schichten also auch strukturell immer ähnlicher (-> Graphit).

5.2.7 Änderung der Schichteigenschaften mit den Prozessparametern

Abhängigkeit der Depositionsrates von den Prozessparametern

Neben den für die Passivierung wichtigen Eigenschaften der a-C:H Schichten ist für den industriellen Einsatz die Abscheiderate von Bedeutung, um möglichst effizient arbeiten zu können. Die Depositionsrates ist von mehreren Prozessparametern abhängig. Sie steigt mit dem Prozessdruck. Dies veranschaulicht Abb. 5.4. Diese Schichten sind bei einem Methanfluss von 7 sccm ohne Zusatzgase bei einem Basisdruck von weniger als $1 \cdot 10^{-6}$ mbar entstanden. Ein sehr wichtiger Parameter während der Abscheidung ist die Selbstbiasspannung (s. Kap. 9.1). Über die Biasspannung wird der Energieeintrag der Ionen im Plasma beeinflusst und damit auch die strukturelle Zusammensetzung der entstehenden a-C:H Schicht. In Abb. 5.4 ist die Abhängigkeit der Depositionsrates vom Prozessdruck für drei verschiedene Biasspannungen aufgetragen. Je größer die Biasspannung ist, desto stärker steigt die Depositionsrates abhängig vom Druckanstieg. Insgesamt nimmt die Depositionsrates, die für die industrielle Anwendung möglichst groß sein sollte, mit steigender (negativer)* Biasspannung zu (Abb. 5.5).

Da bei höheren Biasspannungen (über 400V) Drücke von $2 \cdot 10^{-2}$ mbar oder höher zum Entzünden des Plasmas im Inneren des Karussellaufbaus (s. Kap. 2.1.1) führte, wurde ein maximaler Druck von $1 \cdot 10^{-2}$ mbar für die Abscheidung benutzt. Diese Einschränkung beruht auf den komplizierten Aufbau samt Hf - Abschirmung des Laborexperimentes. Für den industriellen Einsatz sind Prozessdrücke, die mindestens eine Größenordnung höher liegen denkbar und empfehlenswert.

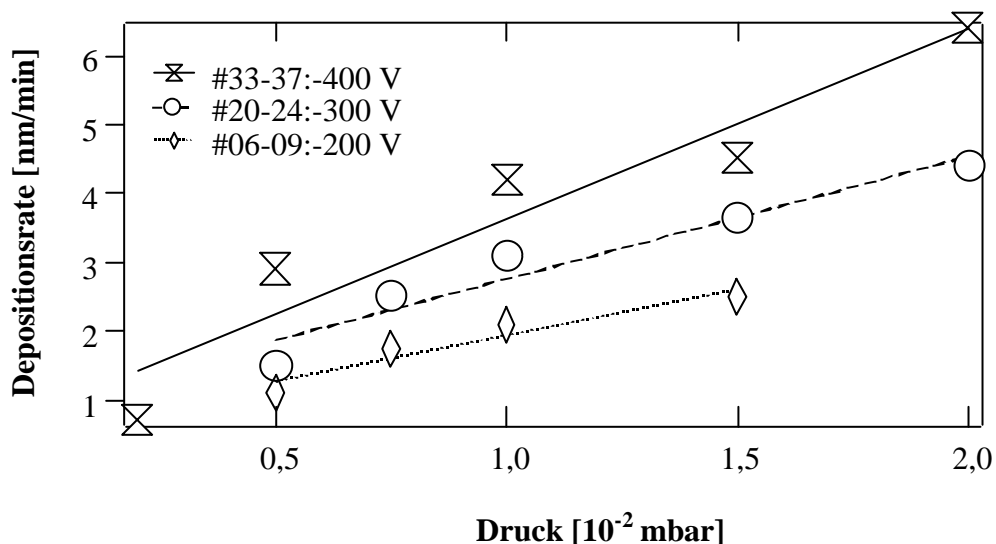


Abb. 5.4: Änderung der Depositionsrates in Abhängigkeit vom Prozessdruck bei unterschiedlichen Biasspannungen. Die Linien stellen Ausgleichsgeraden dar. Die sonstigen Herstellungsparameter und Eigenschaften der Schichten sind in Bezug auf die angegebenen Probennummern in Tabelle 5.1 aufgeführt.

* Auf diesen Zusatz wird in Zukunft verzichtet werden. Mit steigender/sinkender Biasspannung ist stets der Betrag der Biasspannung gemeint.

Die hier hergestellten a-C:H Schichten hatten eine absolute Dicke von 150 bis 180 nm. Bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-2}$ mbar und einer Biasspannung von -400V bedeutet das eine Abscheidezeit von mindestens 37 Minuten.

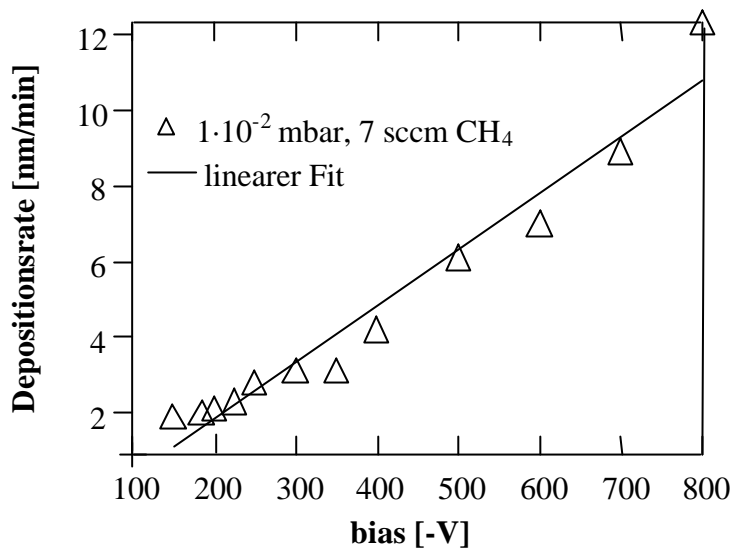


Abb. 5.5: Einfluss der Selfbiasspannung auf die Abscheiderate von a-C:H.

Ein weiterer wichtiger Parameter ist die Gaszusammensetzung. Neben dem Kohlenwasserstoffgas, in diesem Fall Methan, können weitere Gase dem Plasma zugeführt werden. Edelgase werden oft als Inertgase (z.B. [29,37]) dem Plasma zugesetzt, welche nicht in die Schicht eingebaut werden, jedoch die Schichteigenschaften beeinflussen. Es zeigte sich, dass die Zufuhr eines Inertgases in das Plasma zu einer Erhöhung der Raumtemperaturleitfähigkeit und Verminderung der optischen Bandlücke (hier nicht gezeigt) führt. Dieser Zusammenhang ist am Beispiel von Proben, die bei einer Biasspannung von -200 V und einem Prozessdruck von $1,1 \cdot 10^{-2}$ mbar abgeschieden wurden, in Abb. 5.6 dargestellt. Bei diesen Schichten wurde zusätzlich zu einem festen Methanfluss von 7 sccm ein Argonfluss von bis zu 21 sccm bei konstantem Druck eingeregelt. Diesem Gewinn an Leitfähigkeit stand jedoch eine deutliche Abnahme der Abscheiderate (Abb. 5.6) gegenüber. Daher wurde bei den folgend hergestellten Passivierungsschichten auf eine Inertgaszugabe verzichtet und der Abscheidungsprozess geschah mit einem Methangasfluss von üblicherweise 7 sccm.

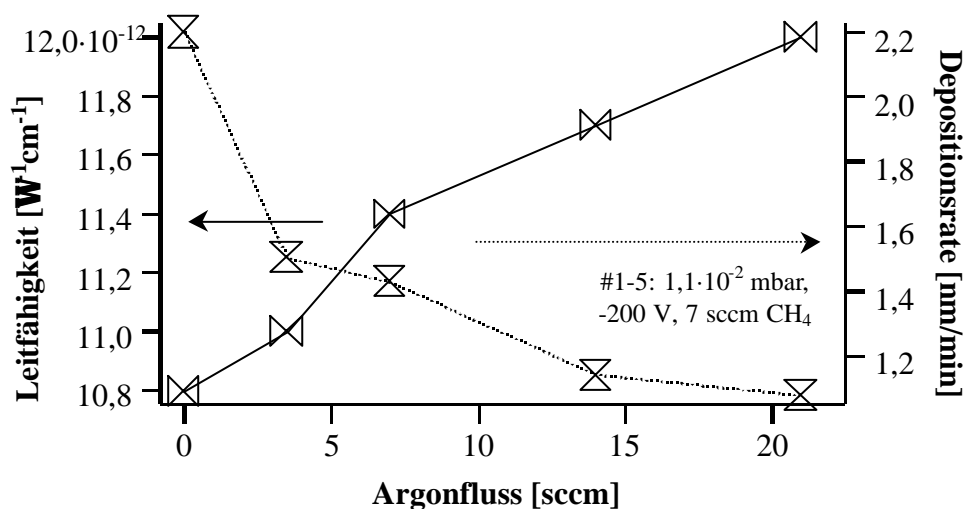


Abb. 5.6: Variation der Depositionsrate und der Raumtemperaturleitfähigkeit in Abhängigkeit von der dem Plasma zugeführten Menge an Argon.

Abhängigkeit der optischen Eigenschaften der Schichten von den Prozessparametern:

Abb. 5.7 zeigt die Abhängigkeit des Brechungsindizes von der Biasspannung bei ansonsten konstant gehaltenen Prozessparametern. Da der Brechungsindex der Proben im Meßbereich nicht konstant ist, aber sowohl einen Bereich normaler wie anomaler Dispersion aufweist (s. eingefügte Grafik), ist im Folgenden jeweils der Maximalwert des Brechungsindizes angegeben. Dieser liegt bei den untersuchten Proben im Bereich 500-750 nm (1,6-2,5 eV).

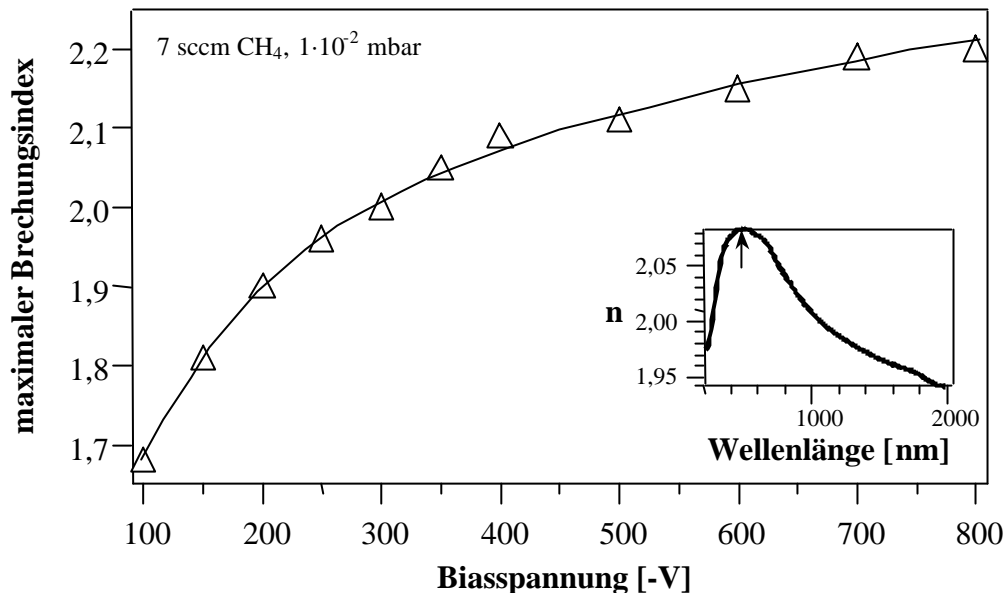


Abb. 5.7: Abhängigkeit des Maximalwertes des Brechungsindizes von der Depositionsspannung. In der eingefügten Abbildung ist die Dispersion des Brechungsindizes der Probe #35 (-400 V Bias) dargestellt.

Der Brechungsindex der untersuchten a-C:H Schichten nimmt im Bereich von -100 V bis -800 V Biasspannung monoton zu.

Das Verhalten der optischen Bandlücke nach Tauc in Abhängigkeit von der Ionenenergie ist in

Abb. 5.8 dargestellt.

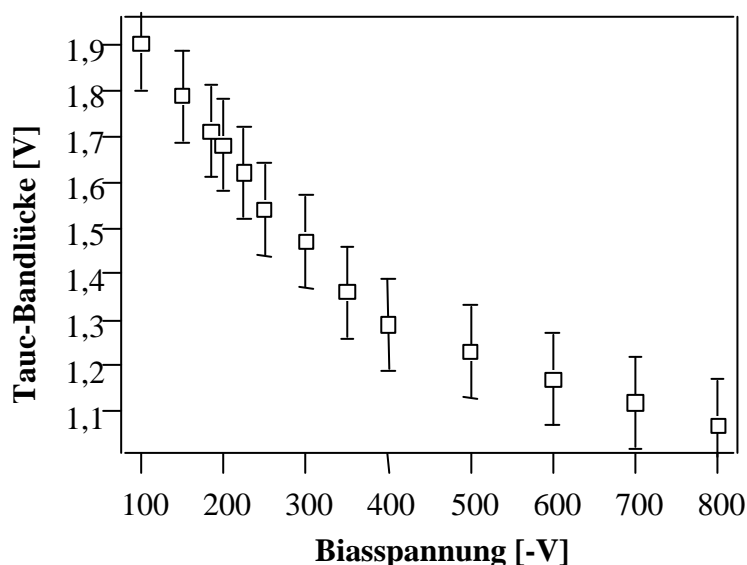


Abb. 5.8: Einfluss der Biasspannung auf die Bandlücke nach Tauc. Dargestellt sind die Ergebnisse der schon in Abb. 5.7 aufgeführten Proben.

Mit zunehmender Spannung nimmt die Bandlückengröße ab. Es scheint allerdings kein linearer Zusammenhang zu bestehen. Je geringer die Biasspannung ist, desto stärker wirken sich Spannungsänderungen auf die Bandlücke aus. Es ist allerdings der relativ große anzunehmende Fehler in Betracht zu ziehen, von der Art der Bestimmung der Bandlücke herrührt (s.Kap.5.1) und bis zu $\pm 1\text{eV}$ betragen kann.

Einfluss der Prozessparameter auf die elektrischen Eigenschaften der Schichten

Die für den Einsatz als Passivierungsschicht wichtigste Eigenschaft von amorphen Kohlenwasserstoffen ist die elektrische Leitfähigkeit. Dabei ist es entscheidend, den Bereich der Leitfähigkeit zu ermitteln, in welchem eine gegenüber zum Beispiel Polyimidverbindungen (s.Kap. 4.1.2 Passivierungskonzepte) höhere Zahl an freien Ladungsträgern vorliegt, um Aufladungseffekte zu verhindern. Dazu wurden von einer Vielzahl von unterschiedlich hergestellten a-C:H Schichten temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Die entscheidenden Parameter zur Einstellung der Leitfähigkeit bei gleicher Gaszusammensetzung sind der Prozessdruck und die Energie der auftreffenden Ionen, spezifiziert durch die Biasspannung. Eine Variation der Substrattemperatur von 70 bis 200°C während der Abscheidung hat im Rahmen der Messfehler keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit der a-C:H Schichten erwirkt. Die zu erwartenden strukturellen Änderungen der a-C:H Schichten sind in diesem Temperaturbereich gering [39]. Die Auswirkungen der Einstellung des Prozessdrucks auf die Leitfähigkeit der a-C:H Schichten bei 300K zeigt Abb. 5.9 für zwei verschiedene Biasspannungen. Eine Druckerhöhung um $1,5 \cdot 10^{-2}\text{mbar}$ bewirkt eine Zunahme der Leitfähigkeit um etwa zwei Größenordnungen. In Abb. 5.10 ist der Zusammenhang zwischen der Biasspannung und der Raumtemperaturleitfähigkeit bei $1 \cdot 10^{-2}\text{mbar}$ Prozessdruck aufgetragen. Die Änderung der Biasspannung über -700 V bewirkt eine extreme Strukturveränderung der a-C:H Schichten hin zu mehr sp^2 dominierten C-C Verbindungen mit steigender Spannung, was an der Variation der Leitfähigkeit über 5 Größenordnungen sichtbar wird. Dabei ist der nicht eingetragene Wert für -100 V Biasspannung mit berücksichtigt, der unterhalb von $1 \cdot 10^{-13} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ liegt.

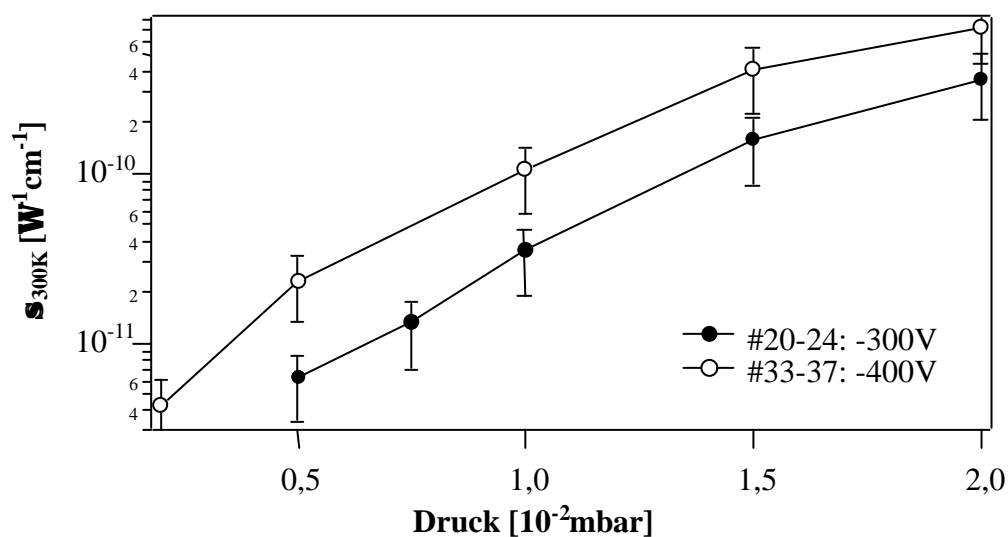


Abb. 5.9: Änderung der Raumtemperaturleitfähigkeit mit dem Prozessdruck

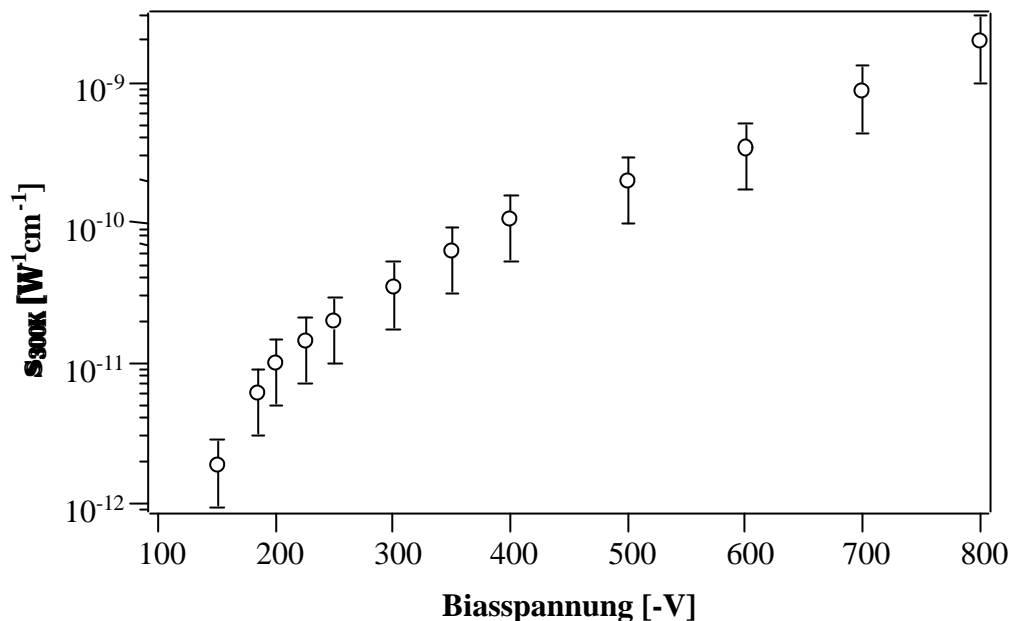


Abb. 5.10: Einfluss der Biasspannung auf die Leitfähigkeit von bei $1 \cdot 10^{-2}$ mbar mit 7 sccm CH₄ abgeschiedenen a-C:H Schichten.

Einfluss von Bor im Plasma auf die Schichteigenschaften

In einigen isolierenden und auch SIPOS Passivierungsschichten wird Bor als Zusatz in die Schicht eingebaut, um in die Grenzschicht diffundierenden Wasserstoff zu reduzieren. Zudem wird Bor oft als Dotiermaterial in Halbleiterbauelementen benutzt, um den Leitfähigkeitsbereich erweitern zu können. Auch im Rahmen dieses Projektes wurde der Einfluss von ins a-C:H eingebauten Boratomen untersucht. Da Diboran als stark toxisch bekannt und auch Trimethylboran gesundheitlich nicht unbedenklich ist, wurde Bor in Form von Triethylboran ($B(C_2H_5)_3$) („TEB“) dem Plasma zugeführt. Dabei wurde über eine Verdampferquelle das unter Standardbedingungen (Raumtemperatur, 1 bar Druck) flüssige TEB in die Plasmakammer über ein Dosierventil eingeregelt. Die Menge an TEB wurde über den Druck bestimmt, der vor Einlassen des Methangases (7 sccm) in der Plasmakammer erreicht wurde. Die Abscheidung erfolgte durch Regelung mittels Reduzierventils stets beim konstanten Prozessdruck von $1 \cdot 10^{-2}$ mbar. Das Triethylboran war 15 prozentig (Volumenprozent) in Hexan (C_6H_{14}) gelöst. Eine Aussage über den Einfluss von Bor in der entstandenen Schicht ist nur unter Berücksichtigung der ansonsten veränderten Parameter zu machen. Es ist davon auszugehen, dass bereits die Verwendung von Hexan an der Stelle von Methan als Prozessgas vor allem aufgrund der unterschiedlichen Kohlenstoff - zu Wasserstoffverhältnisse der Alkane die strukturelle Zusammensetzung der entstehenden a-C:H Schichten ändert. Mit abnehmenden Wasserstoffanteil des verwendeten Alkans werden zunehmend in der wachsenden Schicht sp^2 - koordinierte Regionen gebildet, woraufhin die optische Bandlücke kleiner wird und die Leitfähigkeit zunimmt [7].

Aufgrund der breiten Verwendung von Bor in Passivierungsschichten soll hier dennoch kurz auf den Einfluss des in Hexan gelösten Triethylborans auf die Eigenschaften der amorphen Kohlenwasserstoffe eingegangen werden. Mittels Photoelektronenspektroskopie wurde der oberflächennahe Anteil an Bor in diesen Schichten ermittelt. Aufgrund der intrinsischen Fehler der Konzentrationsbestimmung ist dabei von einem Fehler von 10 Prozent auszugehen. Dennoch zeigt sich eine deutliche Zunahme am Borgehalt mit steigendem Vordruck (Abb. 5.11). Probe #50 wurde bei einem TEBdruck von $1 \cdot 10^{-2}$ mbar ohne Zusatz von Methan hergestellt, die Konzentration an Bor liegt hier etwa bei 2 %.

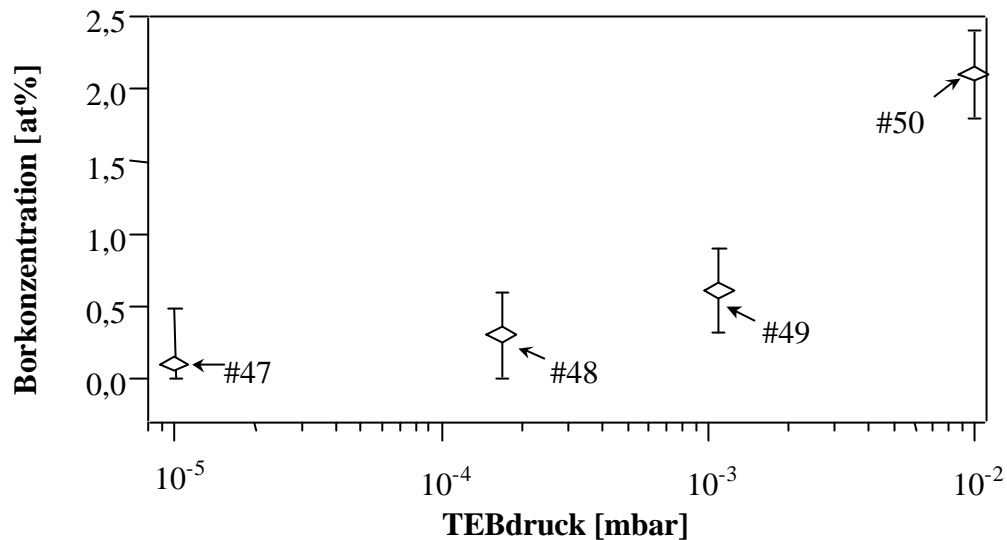


Abb. 5.11: Mittels Rumpfniveauspektroskopie ermittelte Oberflächenkonzentration der unter verschiedenen Drücken an Triethylboran hergestellten a-C:H Schichten. Die sonstigen Eigenschaften der Schichten können anhand der Schichtnummer mittels Tabelle 5.1 zugewiesen werden.

In diesem Konzentrationsbereich bewirkt die Zugabe von Bor eine von der Konzentration abhängig Steigerung der Leitfähigkeit, die allein durch die Verwendung von Hexan und der daraus resultierenden strukturellen Veränderungen in der a-C:H Matrix nicht erklärbar ist (Abb. 5.12).

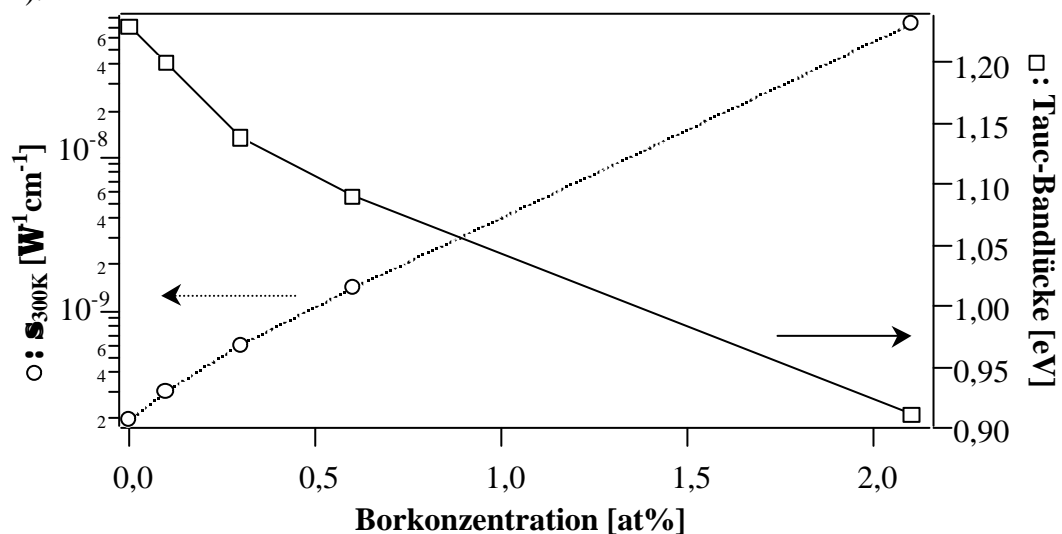


Abb. 5.12: Einfluss der unterschiedlichen Borgehalte in der Schicht auf die optischen und elektrischen Eigenschaften der Schicht. Dargestellt sind Probe #38 (0%), sowie die bereits in Abb. 5.11 verwendeten Proben.

Dass es sich bei dieser Leitfähigkeitszunahme jedoch nicht um eine Dotierung im herkömmlichen Sinne handelt, zeigt die ebenfalls in Abb. 5.12 dargestellte gleichzeitige Verringerung der optischen Bandlücke. Dies ist ein starkes Indiz für eine rein strukturell veränderte a-C:H Schicht, welche durch den Einbau von Bor und der Verwendung von Hexan anstelle von Methan bedingt ist. Diese Beobachtung deckt sich mit Untersuchungen von Helmbold [46] und Thiele [47]. Thiele zeigte, dass die Zugabe von klassischen Dotierstoffen wie Phosphor auch in hoher Konzentration keine nennenswerten Thermokräfte zur Folge hat, was wie die korrelierte Veränderung der Bandlücke gegen einen Dotiervorgang spricht, wie man ihn bei Halbleitern kennt.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Helmbold zeigen die hier untersuchten borhaltigen a-C:H Schichten ebenso wie die nicht mit Bor versetzten Schichten ein Leitfähigkeitsverhalten, welches sich gut in das MP-Hoppingmodell einfügt (s. Abb. 5.3).

Entscheidend für die Anwendung ist in diesem Zusammenhang die Tatsache, dass durch den Einbau von Bor keineswegs nur der Leitfähigkeitsparameter, sondern die gesamte Struktur der Passivierungsschicht (Dichte, Härte,...) geändert wird. Eine Dotierung im klassischen Sinn ist nicht möglich.

Den engen Zusammenhang zwischen den optischen und elektrischen Eigenschaften aller hier unter unterschiedlichsten Bedingungen hergestellten a-C:H Schichten (s. Tabelle 5.1) ist in dargestellt. Diese Abhängigkeit illustriert sehr gut den strukturellen Charakter der Schichtveränderungen mit den Prozessparametern nach obig beschriebenen Modellen.

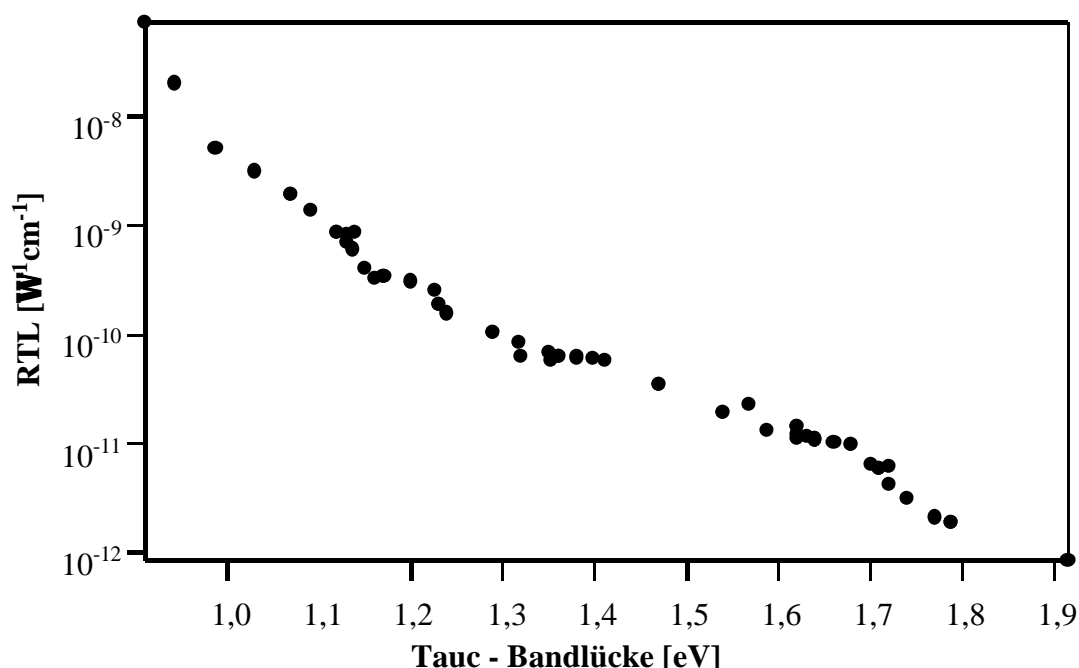


Abb. 5.13: Zusammenhang zwischen der Raumtemperaturleitfähigkeit und der optischen Tauc - Bandlücke aller in Tabelle 5.1 aufgeführten a-C:H Schichten

5.2.8 Die Grenzfläche

In Kap. 4.1.2 wurde die Notwendigkeit des Einsatzes von Zusatzstoffen wie Bor bei herkömmlichen Passivierungsschichten zur Ladungsneutralisierung der Grenzschicht beschrieben. Dies zeigt, wie wichtig die Beschaffenheit der Grenzschicht zwischen dem Silizium des pn - Übergangs und der Passivierungsschicht ist. Insbesondere die Entstehung einer oxidischen Zwischenschicht verhindert die Wirksamkeit der Passivierung. So können Polyimidpassivierungen erst nach einem aufwendigen nasschemischen Ätzverfahren, welches die Siliziumoxidschicht auf der Oberfläche der Bauelemente entfernt, aufgebracht werden. Der Einfluss von Oberflächenladungen, die aus einer oxidischen Grenzfläche zwischen der Bauelementeoberfläche und der Passivierungsschicht induziert können und den daraus resultierenden Instabilitäten wurde in Kap.4.1.1 besprochen.

Wichtig für die Funktionalität der Passivierung ist somit die Vermeidung einer oxidischen Phase beim Aufwachsen und die Entfernung des natürlich vorhandenen Siliziumoxids. In diesem Zusammenhang wurde der Aufwachsvorgang der a-C:H Schicht auf oxidierten Silizium (111) Substraten mittels Photoelektronenspektroskopie untersucht.

Abb. 5.14 zeigt HeI Valenzbandspektren einer Serie von Aufwachsschritten des a-C:H auf einem nicht vorbehandelten Si(111) Substrat. Die a-C:H Schicht wurde mit den Prozessparametern der Schicht #38 hergestellt. Die Abscheiderate beträgt etwa 0,1 nm/s, sodass im letzten Schritt (oberste Kurve) bei einer Bedeckung von 6 nm mittels UPS keine Informationen von der Grenzschicht mehr zu erwarten sind. Es wurde bei keiner der untersuchten Schichten Aufladungen beobachtet.

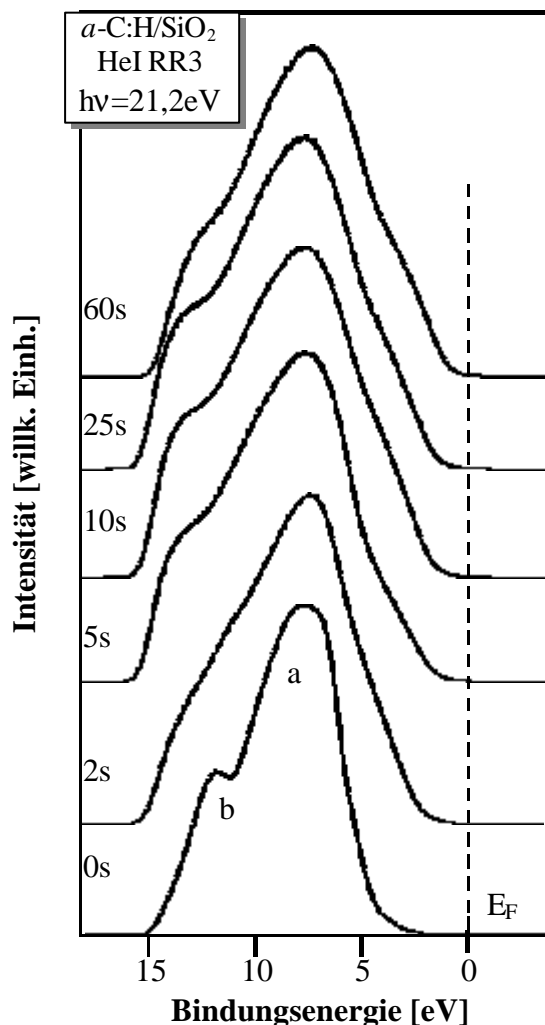


Abb. 5.14: UPS HeI Spektren der reinen Siliziumoxidoberfläche und eine Serie von Spektren die nach der angegebenen Depositionszeit von a-C:H aufgenommen wurden. Alle Spektren wurden auf die gleiche maximale Peakhöhe normiert. E_F bezeichnet die Fermienergie. Die Herstellungsparameter entsprechen denen von Probe #38 (s. Tabelle 5.1).

Das Valenzbandspektrum der Siliziumoxidschicht (Abb. 5.14 unten), deren Dicke typischerweise etwa 1,2 nm beträgt [48], wird von zwei Peaks bei 7,7 eV (a) und 11,9 eV (b) dominiert. Peak (a) wird nicht-gebundenen Sauerstoff-2p Elektronenzuständen zugeordnet [49], (b) starken Si3p(3s)-O2p Bindungen [50]. Bereits nach den ersten Sekunden der a-C:H Beschichtung bilden sich Zustände in der Nähe der Fermikante aus. Mit steigenden Depositionszeiten wird das Spektrum zunehmend vom a-C:H dominiert, nach 60 s Depositionszeit ist das HeI Spektrum mit dem von a-C:H identisch [51]. Diese Beobachtungen decken sich excellent mit Untersuchungen von Schelz und Oelhafen an der Grenzschicht von a-C:H/SiO₂ [52].

Die Entwicklung der Grenzschicht wird in Abb. 5.15 anhand der Rumpfniveauspektren vom Kohlenstoff (C1s, links) und Silizium (Si2p, rechts) als Funktion der Depositionszeit des amorphen Kohlenwasserstoffs gezeigt. Die Spektren geringer Abscheidezeiten zeigen C1s Spektren, die von der Grenzschicht stammen. Nach einer Deposition von 60 s stammen alle Photoelektronen von der bedeckenden a-C:H Schicht. Die Bindungsenergie des Peakmaximums dieses obersten Spektrums liegt bei 284,5 eV, was ein typischer Wert für Kohlenstoff in a-C:H ist [51]. Im Verlauf der Beschichtung bildet sich zunehmend diese Komponente heraus, die Linienbreite des C1s Peaks nimmt kontinuierlich ab, die um 1,7 eV zu kleineren Bindungsenergien verschobene Komponente bei etwa 282,8 eV, die Si(O)C Verbindungen zuzuordnen ist, verschwindet. Eine Verschiebung von 1,5 eV des C1s Peaks zu kleineren Bindungsenergien wird einem Kohlenstoffatom in einer SiC Umgebung zugeschrieben [53].

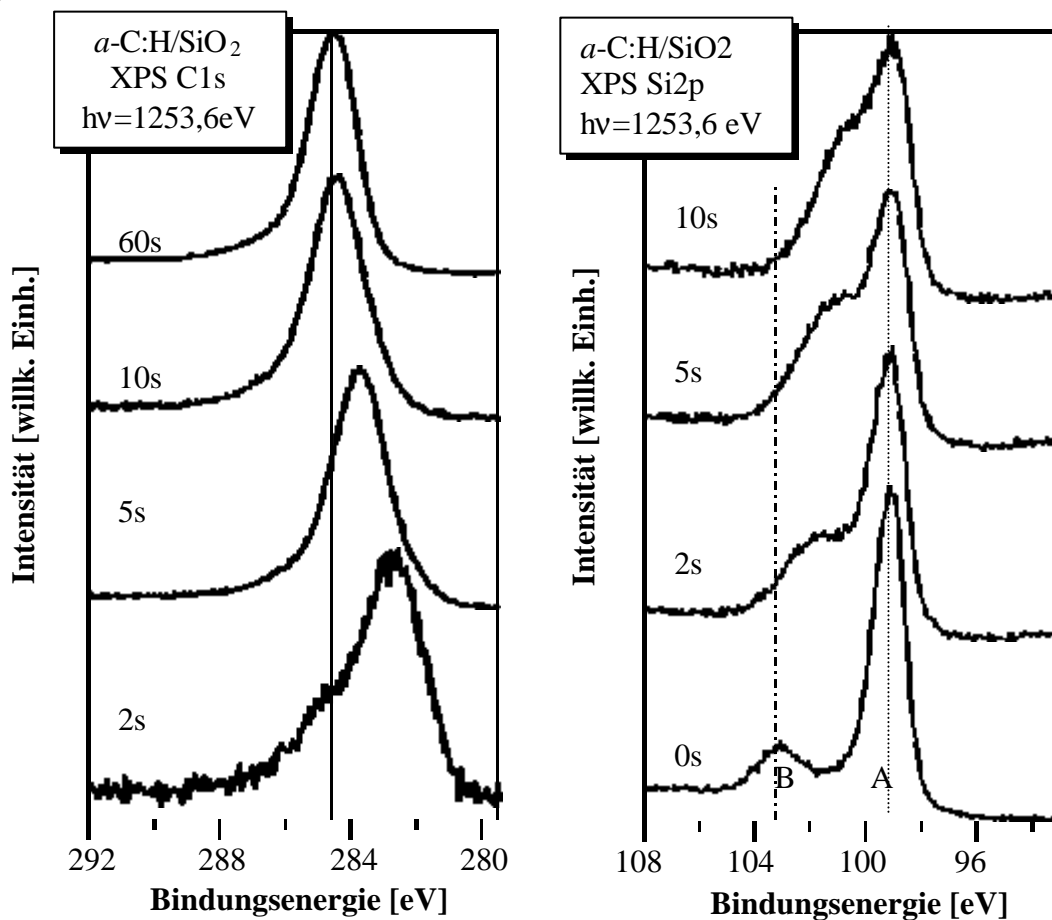


Abb. 5.15: XPS C1s (links) und Si2p (rechts) Rumpfniveauspektren gemessen nach der Deposition von a-C:H auf natürlich oxidiertem Silizium. Die angegebenen Zeiten entsprechen der Dauer der Deposition. Alle Kurven sind auf die gleiche maximale Peakhöhe normiert.

Auf der rechten Seite der Abb. 5.15 sind die entsprechenden Si2p Rumpfniveauspektren bis zu einer Depositionszeit von 10s abgebildet. Das Si2p Spektrum vor der a-C:H Deposition (0s) zeigt zwei dominante Linien. Peak A liegt bei 99,2 eV und ist dem reinen Siliziumsubstrat zuzuordnen, der um 4,0 eV wegen des Ladungstransfers vom Si zum O chemisch verschobene Peak B bei 103,2 eV dem an Sauerstoff gebundenen Silizium der Oxidschicht [54]. Mit steigender Depositionszeit sinkt die Intensität von Peak A relativ zu Peak B und das Si2p-Oxidniveau (Peak B) verschiebt sich zu kleineren Bindungsenergien. Wir erhalten zunehmend Informationen über die a-C:H /Si-oxid Grenzschicht, während die Informationen bei geringen Bedeckungen hauptsächlich von Substrat herrühren. Nach einer Abscheidezeit von einer Minute ist kein Signal mehr vom Silizium detektierbar, die reine a-C:H Schicht dominiert das Photoelektronenspektrum. Schelz [52] zeigte anhand eines Si2p Spektrums der Grenzschicht Si-oxid/a-C:H, dass ein 2-Phasenmodell zugrunde gelegt werden kann. Sie zeigte, dass sich neben der Ausbildung einer Siliziumkarbidphase eine $\text{Si}_2\text{O}_x\text{C}_y$ Phase bildet, welche mit zunehmender Bedeckung zu Gunsten der SiC Phase verschwindet. Dieses Modell erklärt auch die relativ großen Linienbreiten der C1s Spektren im Anfang der Deposition in Abb. 5.15 [52]. Die gesamte Entwicklung der Konzentrationen ist in Abb. 5.16 graphisch dargestellt. Dabei wird von einer Schichtzusammensetzung ausgegangen, die nur die Elemente O, Si und C enthält, H ist mittels PES nicht detektierbar. Die Depositionszeiten in Sekunden entsprechen dabei der a-C:H Schichtdicke in 0,1 nm. Demnach ist ab einer Schichtdicke von 6 nm keine Grenzschichtinformation mehr zu erlangen, weder oxidische noch Anteile vom Siliziumsubstrat sind noch detektierbar. Dies liegt daran, dass mittels PES nur Informationen aus der oberflächennahen Region gewonnen werden können. Mit zunehmender Depositionszeit sinkt der Anteil an Sauerstoff und Silizium. Im Rahmen der Messgenauigkeit ist eine gleichmässige Abnahme beider Anteile zu beobachten.

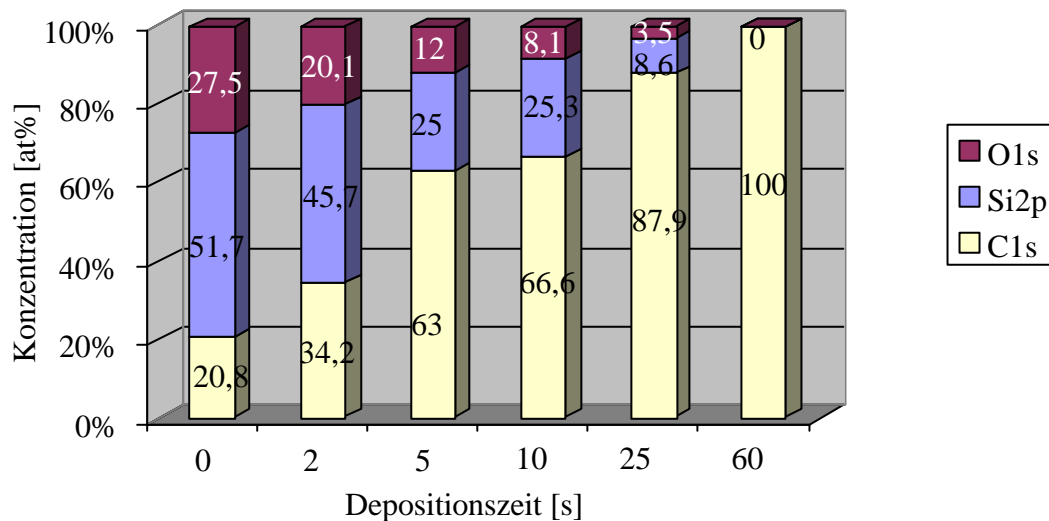


Abb. 5.16: Konzentrationsverlauf bei Deposition von a-C:H auf oxidiertem Silizium.

In den ersten Sekunden der Schichtdeposition von amorphem Kohlenwasserstoff auf oxidiertem Silizium wird neben einer karbidischen offenbar auch eine Siliziumoxikarbidphase gebildet. Welchen Einfluss eine solche Schicht auf die Passivierungseigenschaften hat, wird in Kap. 5.3 erläutert werden. Zunächst wird untersucht, wie gut die Oxidschicht mittels Zerstäubungsverfahren (Argonionensputtern) entfernt werden kann und wie die Grenzschicht nach einem solchen Prozess beschaffen ist.

Sputtern der Oxidgrenzschicht

Um die natürliche Oxidschicht der Siliziumoberfläche zu entfernen, wurde mit Hilfe einer Ionenquelle vom Kaufmantyp ein Argonionenstrom definierter Energie auf die Oberfläche geschossen. Im folgenden wird der Einfluss eines mit 500V beschleunigten Argonionenstroms auf die Oberfläche des Substrates abhängig von der Einstrahldauer untersucht.

Neben der Sauerstoffverunreinigung zeigen sich auf dem unbehandelten, an Luft transportierten Siliziumsubstrat größere Mengen an Kohlenstoffverunreinigungen. In Abb. 5.17 ist der Konzentrationsverlauf der Sauerstoff- und Kohlenstoffverunreinigungen gegenüber der Zeit des Ionenbeschusses aufgetragen. Der stärkste Reinigungseffekt tritt in den ersten Sekunden der Bestrahlung ein, nach 30 Sekunden ist die Sauerstoffverunreinigung von 26 auf etwa 4% gesunken. Nach drei Minuten wird durch den Argonbeschuss die Sauerstoffkonzentration nur noch um ein Prozent gesenkt.

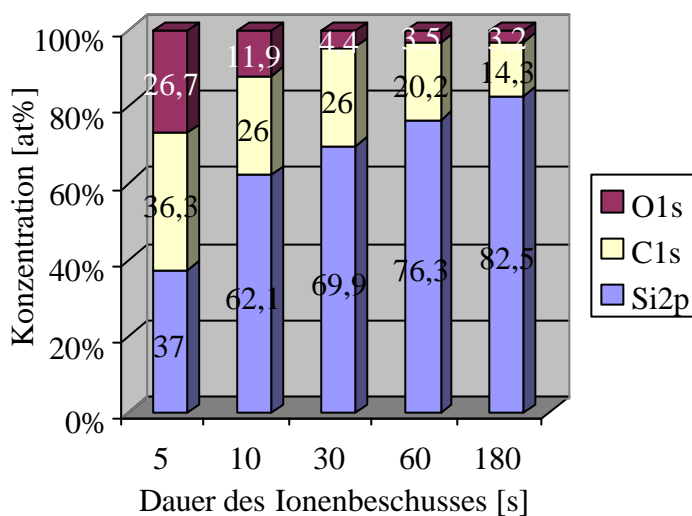


Abb. 5.17: Oberflächenzusammensetzung des mit Argonionen beschossenen Siliziumsubstrats

Diese Restkonzentration des Sauerstoffs kann auch in weiteren Prozessschritten nicht mehr reduziert werden. Das legt nahe, dass der Sauerstoff zumindest teilweise in die Schicht eingebaut wird.

Die Entwicklung der Grenzschicht ist anhand der Rumpfniveauspektren der C1s- und der Si2p Linie in Abb. 5.18 nach der jeweils angegebenen Dauer des Argonionenbeschusses aufgetragen. Die Spektren sind alle auf ihr Peakmaximum normiert.

Unten links ist das C1s Spektrum vor der Behandlung aufgetragen, welches von einem Peak bei 284,9 eV (strichpunktierte Linie) dominiert wird. Besonders im C1s Spektrum deutlich erkennbar ist das zunehmende Wachstum einer zweiten klar separierten Komponente bei niedrigeren Bindungsenergien (gestrichelte Linie) mit fortschreitender Behandlungsdauer. Das untere rechte Spektrum zeigt die unbehandelte Siliziumoberfläche mit einer Hauptlinie bei etwa 99 eV. Der um etwa 4 eV zu höheren Bindungsenergien verschobene Peak ist dem Siliziumoxid zuzuschreiben. Dieser Anteil verschwindet mit der Behandlung. Der Si2p Peak entwickelt eine zunehmend intensivere Schulter mit fortwährender Behandlungsdauer. Um den Verlauf quantitativ zu analysieren, wurden die Linienformen der Rumpfniveaulinien durch eine numerische Approximation, welche auf der Methode kleinster Fehlerquadrate beruht, angepasst. Dieses Verfahren erlaubt die Zerlegung mit Doniach-Šunjić Funktionen (welche ein Lorentz-Profil mit einem zusätzlichen Parameter zur Berücksichtigung der Asymmetrie der Linie darstellt) zur Beschreibung der Rumpfniveaulinie von dem durch das Spektrometer und die Anregungsquellen überlagerten Gauss-Profil [55] unter Berücksichtigung eines Untergrundes nach Shirley [56].

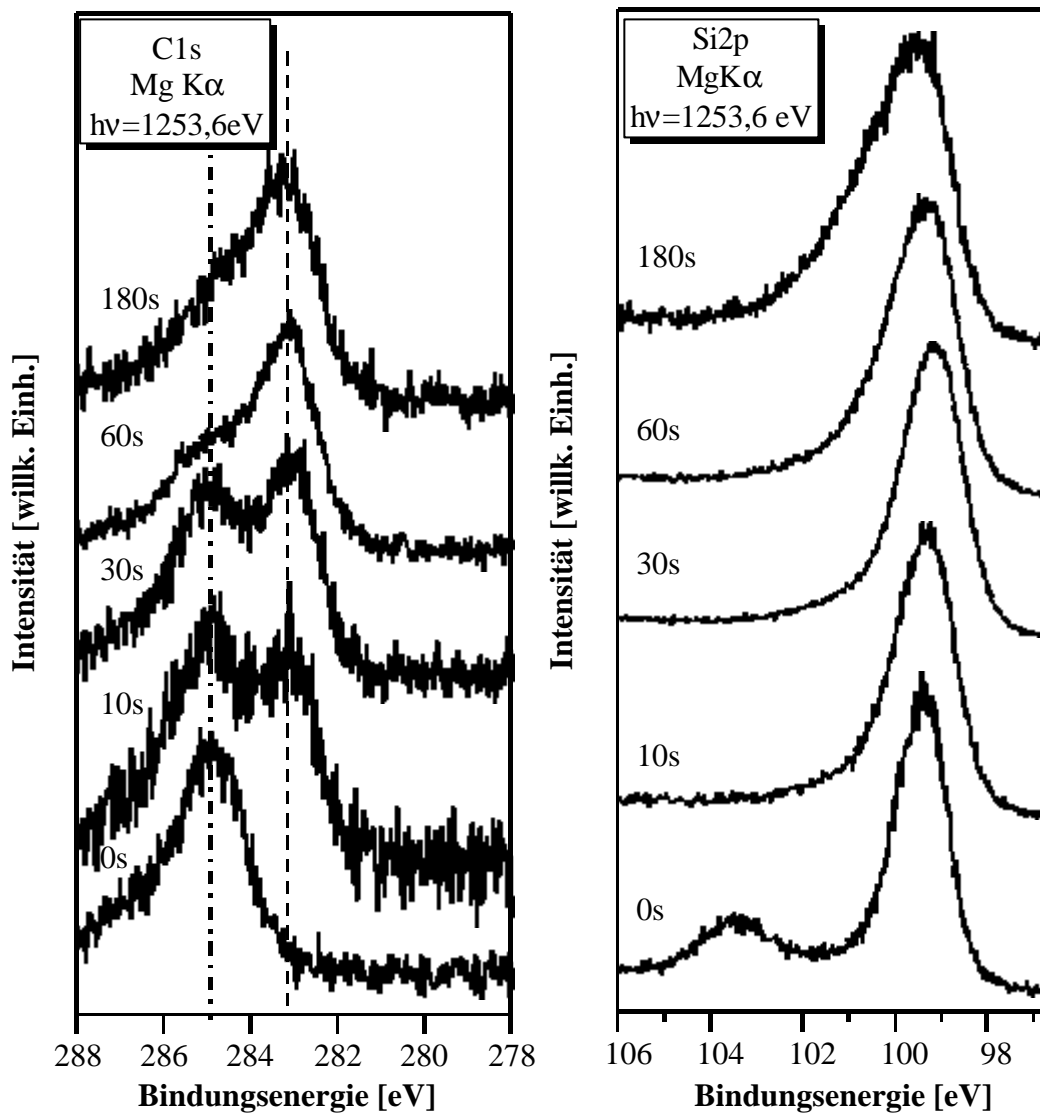


Abb. 5.18: C1s und Si2p Rumpfniveauspektren des mit Argonionen gesputterten Siliziumsubstrates. Alle Spektren sind auf gleiche maximale Peakhöhen normiert.

Eine Auswahl der Fits der in Abb. 5.18 gezeigten Spektren sind in Abb. 5.19 dargestellt. Sämtliche Fits wurden ohne Asymmetrieparameter vorgenommen, was für isolierende Materialien physikalisch sinnvoll ist. Das Si2p Spektrum, das vor der Behandlung aufgenommen wurde (a.) kann im Bereich von 97 – 101 eV gut mit einem Spin-Bahn-Dublett angepasst werden. Die Dubletts haben jeweils eine Spin-Bahn-Aufspaltung von $\Delta E = 0,61$ eV mit einem Intensitätsverhältnis von $(I_{p_{1/2}})/(I_{p_{3/2}}) = 0,52$. Der größere Si2p_{3/2} Peak liegt bei $99,1 \pm 0,1$ eV. Dieser Anteil, der in allen Fitspektren sichtbar ist, ist mit „Si-Si Bindungen“ gekennzeichnet, da es sich offenbar um die reine Siliziumkomponente handelt. Mit dem Argonionenbeschuss bildet sich ein zweites Dublett (5.19b.-gestrichelt) aus, welches um $0,9 \pm 0,1$ eV zu höheren Bindungsenergien verschoben ist. Diese Verschiebung liegt im Bereich der Literaturwerte für karbidische Siliziumbindungen (Si-C Bindungen) [53,57]. Entsprechend zeigen sich im Verlauf der Behandlung zwei Komponenten im C1s Spektrum (5.19c.). Eine Komponente, welche auch bei der unbehandelten Oberfläche dominiert, liegt bei 284,8 eV, die zweite ist um etwa $1,7 \pm 0,1$ eV zu geringeren Bindungsenergien verschoben. Diese bei 283,2 eV liegende Komponente entspricht dem Wert für die chemische Verschiebung, die an den in einer SiC- Umgebung platzierten Kohlenstoffatomen induziert wird [53].

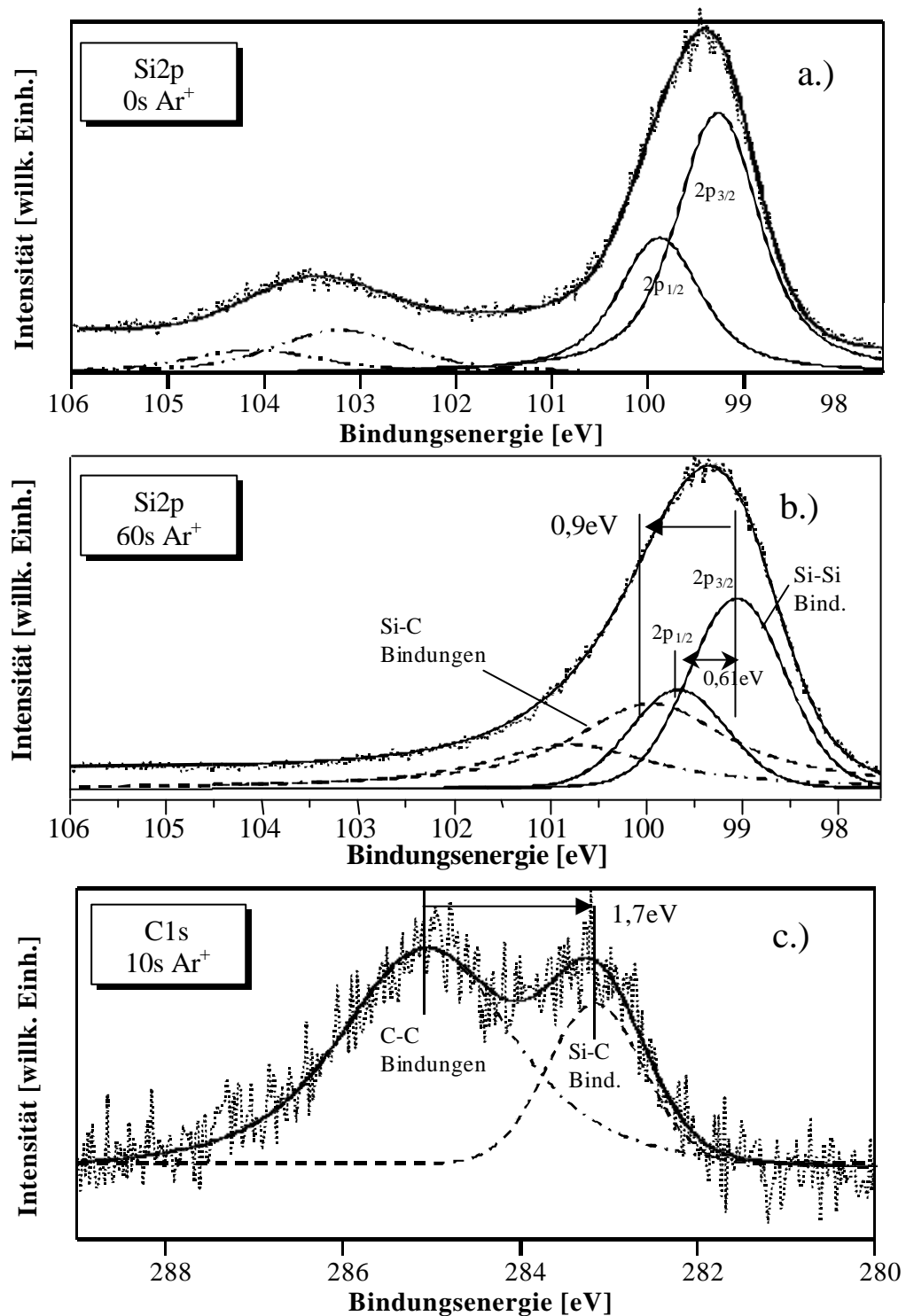


Abb. 5.19: Fits an Rumpfniveauspektren der Abb. 5.18. a.) Das Si2p Rumpfniveau vor dem Beschuss zeigt zwei Spin-Bahn-Dubletts ($\Delta E = 0,61\text{eV}$). Das Dublett mit einer chemischen Verschiebung von etwa 4 eV bei höheren Bindungsenergien ist oxidischen Bindungen zuzuordnen. Im Verlauf der Behandlung (b) verschwindet dieser Peak, eine um 0,9 eV verschobene Grenzschichtkomponente (gestrichelte Linie) bildet sich aus. c.) Fit an das C1s Rumpfniveau mit der um 1,7 eV verschobenen SiC - Komponente.

Die in Abb. 5.19 mit „Si-C Bindungen“ bezeichneten Komponenten treten erst mit dem Argonionenbeschuss auf. Während vor dem Beschuss mit Argonionen der Kohlenstoff ohne karbidische Bindung als Adsorbat auf dem Silizium lag, tritt eine durch den Energieeintrag auf den Oberflächenkohlenstoff durch Ionenbeschuss induzierte Karbidisierung mit zunehmender Behandlung ein.

Der Vergleich der Intensitäten der SiC - und Volumenkomponenten der C1s und der Si2p-Serie zeigt im Bereich von $\pm 5\%$ eine sehr gute Übereinstimmung bei beiden Experimenten. Der relative Anteil beider Komponenten an der Substratoberfläche ist in Abb. 5.20 dargestellt.

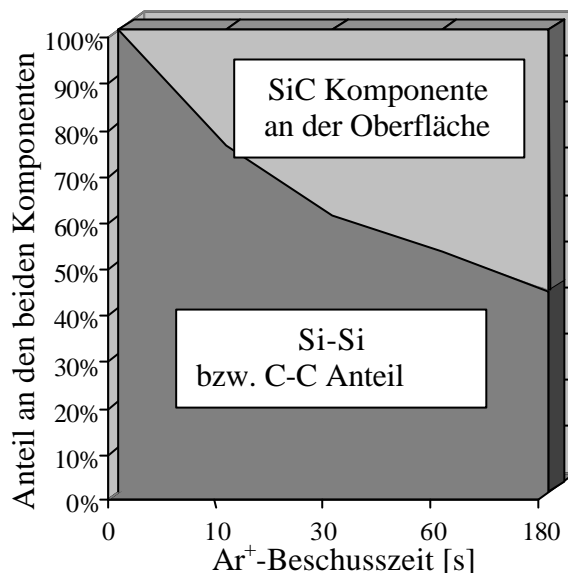


Abb. 5.20: Darstellung der zunehmenden Grenzschichtbildung mit der Beschusszeit. Die Werte für die Volumen bzw. Karbidkomponenten sind den Fitpeaks der oben beschriebenen C1s und Si2p Arionenbeschusserie entnommen.

Der hier vorgestellte Reinigungsschritt entspricht dem Argonionensputtern im Hf - Plasma. Ein solcher Prozessschritt kann problemlos in den Prozess eingefügt und vor jeder Beschichtung in der Depositionskammer durchgeführt werden. Ein zusätzlicher Reinigungsvorgang wie zum Beispiel nasschemisches Ätzen wird überflüssig. Mit dieser Methode kann der Oxidanteil erheblich reduziert werden. Vorhandene Kohlenstoffverunreinigungen werden zum Teil schon beim Sputtervorgang ähnlich der grenzschichtbildung beim a-C:H eingebaut. Restkohlenstoff auf der Substratoberfläche sollte bei der a-C:H Plasmadeposition problemlos als amorpher Kohlenstoff in die Schicht integriert werden. Allerdings verbleiben auch oxidische Anteile an der Oberfläche. Auch minutenlanges Ätzen hinterlässt solche Oxidanteile von insgesamt über 3%.

Sowohl die direkte Plasmabeschichtung als auch der vorherige Argonionenbeschuss bewirken einen Einbau von Restoxiden in die Schicht.

Im abschliessenden Kapitel des Passivierungsthemas soll daher neben der allgemeinen Untersuchung der Güte der Sperreigenschaften der passivierten Dioden in Abhängigkeit von den ermittelten Schichteigenschaften auch überprüft werden, in wie weit eine Reinigungsprozedur die Sperrfähigkeit beeinflusst.

5.3 Güte der Passivierungseigenschaften von a-C:H : Strom-Spannungskennlinien

Um zu klären, wie sich die Passivierung der Hochleistungsbauelemente mit amorphem Kohlenwasserstoff auf die Sperrcharakteristik derselben auswirkt, wurden von allen Dioden, die mit hier vorgestellten a-C:H Schichten unterschiedlichster Herstellungsparameter passiviert wurden, Strom-Spannungskennlinien aufgenommen*. Ein direkter Vergleich der sich ergebenden Sperrkennlinien mit herkömmlichen Passivierungsmethoden ist dadurch ermöglicht, dass die Dioden zunächst im herkömmlichen Verfahren polyimidpassiviert und Kennlinien aufgenommen wurden. In einem zweiten Schritt wurde das Polyimid wieder entfernt und die unpassivierte, mit natürlichem Oxid überzogene Oberfläche im neuen Verfahren mit a-C:H Schichten passiviert. Das Sperrverhalten der neu passivierten Diode wurde anschliessend bei der ABB Lenzburg erneut untersucht.

Als Kriterium für die Güte der Passivierung ist in erster Linie die Durchbruchssperrspannung zu nennen. Mit der Passivierung der Dioden mittels Polyimid wurden Sperrspannungen von etwa 4,7 bis 5 kV erzielt. Neben der Durchbruchsspannung sind jedoch auch Effekte, die auf instabiles Sperrverhalten schliessen lassen für die Funktionalität entscheidend. Dazu zählt vor allem der „walk-out“ Effekt.

Der „Walk-Out“ Effekt

Ist die Leitfähigkeit der den pn - Übergang abschliessenden Schicht zu gering, wird bei Strom-Spannungsmessungen das sogenannte „walk-out“ Phänomen sichtbar. Bei der den walk-out Effekt hervorrufenden isolierenden Schicht kann es sich sowohl um die eventuell vorhandene Siliziumoxidschicht zwischen aktivem Bauelement und Passivierungsschicht als auch um die Passivierungsschicht selber handeln.

Dabei können Ladungen, die beim Lawinendurchbruch freigesetzt und in die Isolationsschicht injiziert werden im Fall zu geringer Leitfähigkeit des Randabschlusses nicht abfliessen. Diese „heissen“ Ladungsträger werden in der Isolationsschicht angereichert. Daraus resultiert eine Veränderung der Raumladung in der isolierenden Schicht und somit ihres lokalen Oberflächenpotentials. Im Fall der hier vorliegenden p⁺n Diode bedingt die Anreicherung von Elektronen in der mit hauptsächlich positiven Ladungen besetzten Isolationsschicht eine Neutralisierung der positiven Ladungsträger, die die für den Durchbruch kritische Feldstärke an der Oberfläche bedingen (s. Kap.4.1.1).

Daher wird der walk-out Effekt in der Strom-Spannungscharakteristik der Bauelemente durch einen Drift der Kennlinie zu höheren Sperrspannungen deutlich. Dies ist in Abb. 5.21 am Beispiel einer mit a-C:H passivierten Diode gut zu erkennen. Dargestellt ist die resultierende Kennlinie der Diode im Sperrverhalten nach Passivierung mit einer bei –200 V Biasspannung hergestellten a-C:H Schicht. Im Prinzip driftet die gesamte Kennlinie. Messtechnisch wird dieses Verhalten überprüft, indem die Hysterese der Kennlinie und das Verhalten bei festgelegtem Maximalstrom untersucht wird. Auch die Steigung des – in diesem Fall recht flachen – Stromanstiegs ist bereits ein Indiz für einen walk-out.

Der walk-out Effekt wird ausführlich in der Literatur behandelt [58]. Es ist wichtig darauf hinzuweisen, dass es sich trotz der Erhöhung der Durchbruchsspannung letztlich um einen unerwünschten Effekt handelt. Zum einen zeigt der walk-out Effekt, dass der Durchbruch abhängig von den Oberflächenladungsverhältnissen stattgefunden hat, ausserdem ist er prinzipiell ein Zeichen für Instabilität des Bauelementes. Dazu kommt, dass die Elektronen nicht in der Isolationsschicht bleiben, sondern je nach Temperatur des Bauelementes in einer

* Durchgeführt wurden die Messungen der IV-Kennlinien bei der ABB Lenzburg, Schweiz

Zeitspanne von wenigen Minuten bis zu einigen Stunden thermisch emittieren und sich somit das Sperrverhalten im Laufe der Zeit wieder ändert.

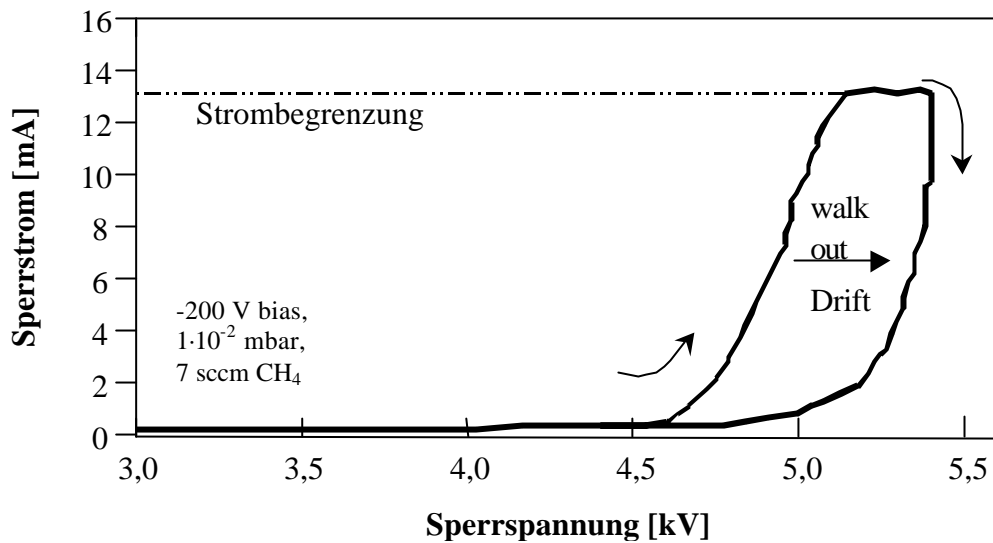


Abb. 5.21: Der „walk-out“ Effekt am Beispiel einer a-C:H passivierten Hochleistungsdiode. Gemessen wurde die Strom-Spannungskennlinie in Sperrrichtung zunächst mit steigender Spannung, dann einige Sekunden unter Begrenzung des Maximalstromes, schliesslich unter Senkung der Spannung (siehe Pfeilrichtungen).

Der walk-out Effekt ist neben der absoluten Durchbruchsspannung ein Maßstab für die Qualität der Passivierungsschicht. Das Verhältnis der gewanderten Durchbruchsspannung zur Gesamtdurchbruchsspannung kann bei starker Instabilität 15% betragen (Abb. 5.21).

Eine typische Sperrkennlinie einer polyimid-passivierten Diode ist in Abb. 5.22 dargestellt.

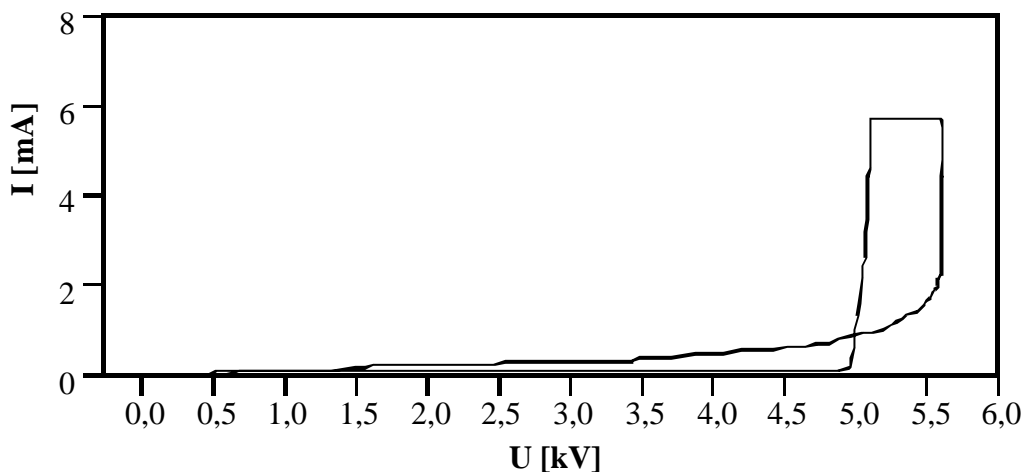


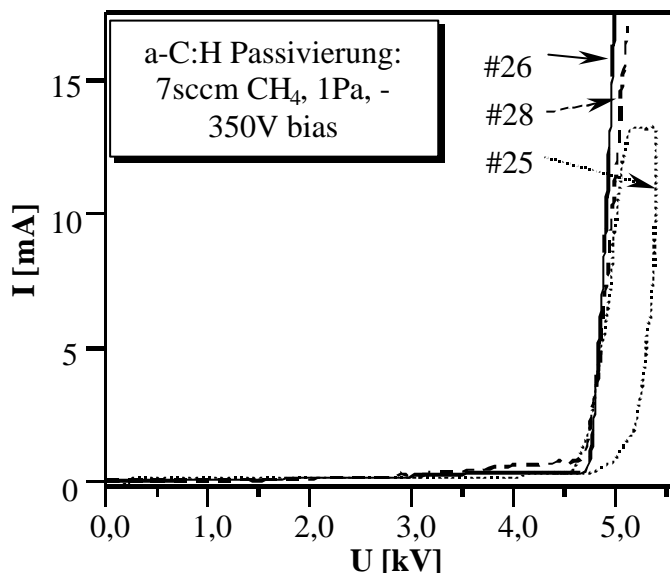
Abb. 5.22: Strom-Spannungskennlinie einer polyimid-passivierten Diode.

Die Durchbruchsspannung einer solchen polyimid-passivierten Diode beträgt etwa 5 kV. In Abb. 5.22 ist ein sehr deutlicher walk-out Effekt zu erkennen, welchen alle Kennlinien polyimid-passivierter Dioden dieser Art zeigen. Ziel der Passivierung mit a-C:H war es, eine höhere Sperrspannung bei geringerer Instabilität, d.h. möglichst ohne sichtbaren walk-out, zu erreichen.

Einfluss der Grenzoxidschicht auf die Sperrkennlinien

Eines der großen Probleme herkömmlicher Passivierungen sind die durch eine Siliziumoxidschicht eingebauten Oberflächenladungen (s. Kap. 4.1.1). Im Fall der Passivierung mit *a*-C:H im PECVD Verfahren bildet sich eine SiO_xC_y Schicht aus (s. Kap. 5.2.8). Der Einfluss der Abtragung des Großteils der Oxidschicht auf die Sperrcharakteristik der passivierten Dioden wurde anhand von Proben, die unterschiedlich lange und mit verschiedenen Argonionenenergien vorbehandelt wurden, untersucht. Die nachfolgend *a*-C:H Passivierung geschah mit jeweils gleichen Herstellungsparametern.

Abb. 5.23 zeigt exemplarisch die Kennlinien dreier Dioden, die mit einer *a*-C:H Schicht bei -350 V Biasspannung und $1 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$ Prozessdruck passiviert wurden. Die ermittelten Durchbruchssperrspannungen sind zur Übersicht nochmals in Tabelle 5.2 aufgetragen. Die Eigenschaften dieser *a*-C:H Schichten #25 - #30 können der Tabelle 5.1 entnommen werden. Die Dioden #26 bis #30 wurden mit den in Tabelle 5.2 angegebenen Argonionenenergien über wenige Minuten so lange vorbehandelt, bis die zu erwartende Sauerstoffkonzentration nur noch etwa 3% betrug. Zum Vergleich ist mit #25 die Kennline einer nicht vorbehandelten Diode in Abb. 5.23 dargestellt.



#	Ar ⁺ -Sp. [V]	Sperrsp.[kV]
25	0	4,65
26	200	4,75
27	300	4,65
28	600	4,6
29	750	4,7
30	1000	4,65

Abb. 5.23: Strom-Spannungskennlinien einer Auswahl von *a*-C:H passivierten Dioden die mittels Argonionenbeschuss vorbehandelt wurden.

Tabelle 5.2: Argonionenspannung und Sperrspannung der zum Teil in Abb. 5.23 dargestellten Proben.

Alle Dioden zeigen Durchbruchsspannungen im Bereich von 4,6 und 4,75 kV. Sämtliche Kennlinien zeigen einen leicht erhöhten Sperrstrom und ein ausgeprägtes walk-out Verhalten (der Übersichtlichkeit halber nur bei #25 dargestellt). Es kann kein Zusammenhang zwischen der Höhe der Spannung, mit der die Argonionen auf die Oberfläche beschleunigt wurden und der Sperrspannung festgestellt werden. Die Charakteristik mit dem geringsten walk-out zeigt die mit 200V Spannung vorgesputterte Diode. Im Vergleich mit der unbehandelten Diode #25 wurde keine verbesserte Charakteristik durch die Entfernung eines Großteils der Grenzoxidschicht durch den separaten Vorbehandlungsschritt erreicht.

Einfluss des Borgehaltes auf die Sperrcharakteristik

Die IV-Kennlinien der mit den in Tabelle 5.1 als #49 und #50 bezeichneten *a*-C:H Schichten passivierten Dioden sind in Abb. 5.24 aufgetragen. Die Kennlinie der #50 ist dabei der Anschaulichkeit halber um 4mA zu höheren Sperrströmen verschoben. Beide *a*-c:H Schichten wurden mit in Hexan gelöstem Triethylboran hergestellt. Die maximale Sperrspannung beider Proben ist deutlich gesunken, bei Probe #50 treten bereits bei 3,5kV stark erhöhte Sperrströme auf. In diesen Proben hat der Einsatz von Bor zu keiner verbesserten Passivierung geführt. Diese Beobachtung steht mit dem in Kap. 5.1 vorgestellten Strukturmodell im Einklang, wonach Bor lediglich als Katalysator für strukturelle Veränderungen der *a*-C:H Schicht wirkt und die optischen und elektrischen Eigenschaften für die Qualität der Passivierungsschicht entscheidend sind. Offenbar weisen diese *a*-C:H Schichten eine zu hohe elektrische Leitfähigkeit auf.

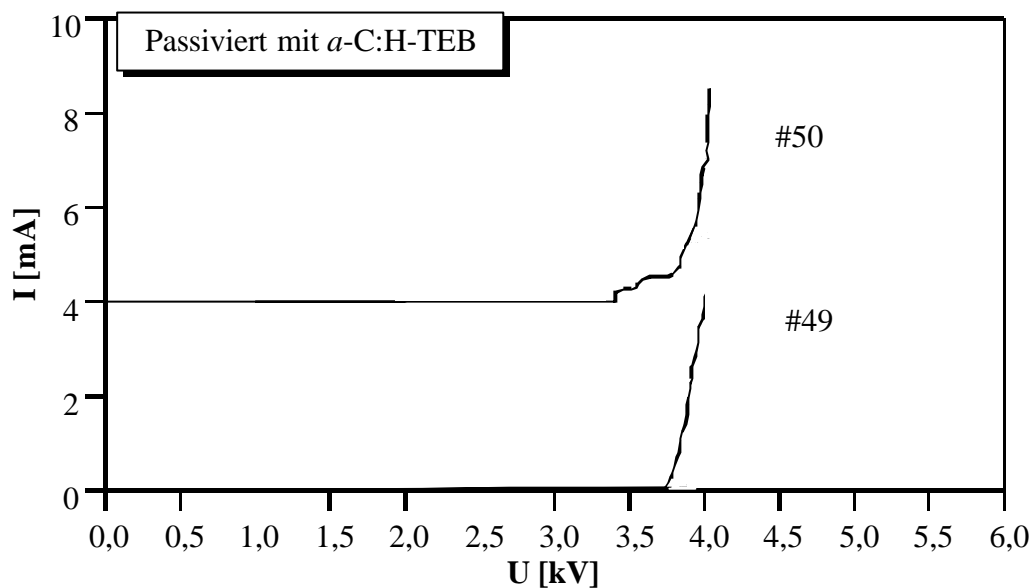


Abb. 5.24: Strom-Spannungskennlinien der Dioden, die mit der höchsten Konzentration an TEB hergestellten *a*-C:H Schichten passiviert wurden. #50 ist um 4 mA zu höheren Sperrströmen verschoben.

Passivierungseigenschaften in Abhängigkeit von den Schichteigenschaften

Schliesslich soll der Zusammenhang der Schichteigenschaften der Passivierungsschichten mit den resultierenden Sperreigenschaften der Bauelemente untersucht werden. Aufgrund der engen Korrelation der optischen Bandlücke und elektrischen Leitfähigkeit wird nur die Raumtemperaturleitfähigkeit als Parameter dargestellt.

In Abb. 5.25 ist die maximal erreichte Sperrspannung in Abhängigkeit von der Raumtemperaturleitfähigkeit einer Auswahl von hier hergestellten a-C:H Schichten dargestellt. Der horizontale Strich kennzeichnet die maximale Sperrspannung, die mittels Polyimidpassivierung der hier untersuchten Dioden erreicht wurde (5,25 kV).

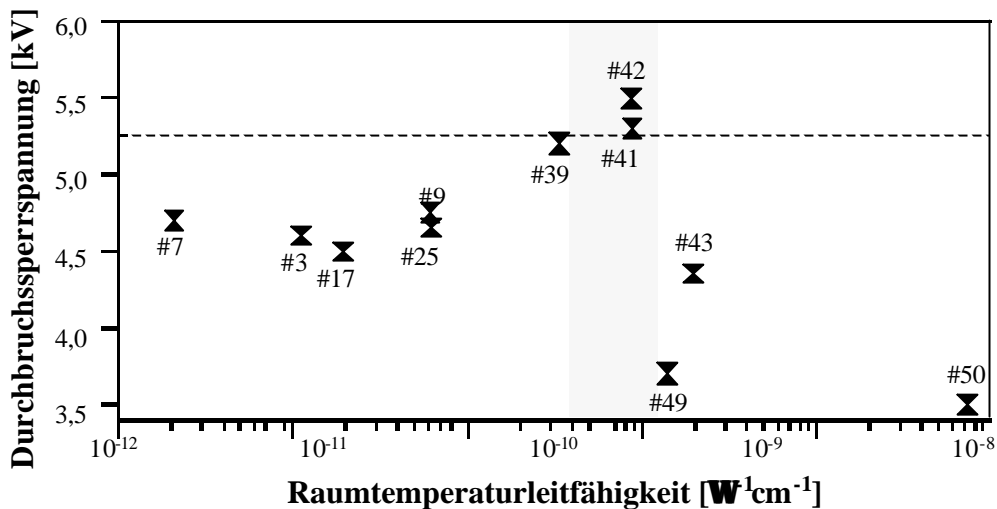


Abb. 5.25: Sperrfähigkeit der mit unterschiedlich leitfähigem a-C:H passivierten Dioden. Der schraffierte Bereich kennzeichnet den anzustrebenden Leitfähigkeitsbereich. Eine nähere Zuordnung ist über die Probennummern möglich (Tabelle 5.1).

Die Abhängigkeit der Durchbruchsspannung von der Leitfähigkeit weist ein Maximum auf. Es zeigt sich, dass a-C:H Schichten, die eine Leitfähigkeit aufweisen, die geringer als $5 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ist, keinen Vorteil gegenüber der Polyimidpassivierung gemessen an der Sperrfähigkeit haben. Diese Schichten sind demnach zu isolierend. Schichten, deren Leitfähigkeit dagegen größer als $1 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ist, zeigen deutlich verringerte Sperrspannungen gegenüber den isolierenden Schichten. Im dazwischen liegenden Leitfähigkeitsbereich wurden maximale Durchbruchsspannungen erreicht, welche höher sind, als jede mittels Polyimidpassivierung erreichte Spannungen (der hier untersuchten Dioden).

Abb. 5.26 zeigt die Kennlinie der Diode mit der am besten erreichten Passivierungsschicht. Die a-C:H Passivierung #42 wurde mit einer Biasspannung von -700V , einem Prozessdruck von 1Pa und einem Gasfluss von 7sccm Methan ohne Vorbehandlung der Oberfläche der oxidierten Diode hergestellt. Die Leitfähigkeit der a-C:H Schicht bei Raumtemperatur beträgt $8,7 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, die optische Bandlücke nach Tauc $1,12\text{ eV}$. Die Kennlinie derselben Diode mit herkömmlicher Polyimidpassivierung ist in Abb. 5.22 dargestellt. Die maximale Sperrspannung mit a-C:H Passivierung beträgt $5,5\text{ kV}$ und liegt damit um 500 V höher, als bei der herkömmlichen Passivierung. Besonders auffällig ist ausserdem die im Vergleich aussergewöhnlich stabile Form der Kennlinie. Der auftretende walk-out ist deutlich geringer

als bei polyimidpassivierten Dioden und noch einmal vergrößert in Abb. 5.26 dargestellt. Desweiteren sind fast keine Sperrströme vor dem Erreichen der Durchbruchsspannung messbar.

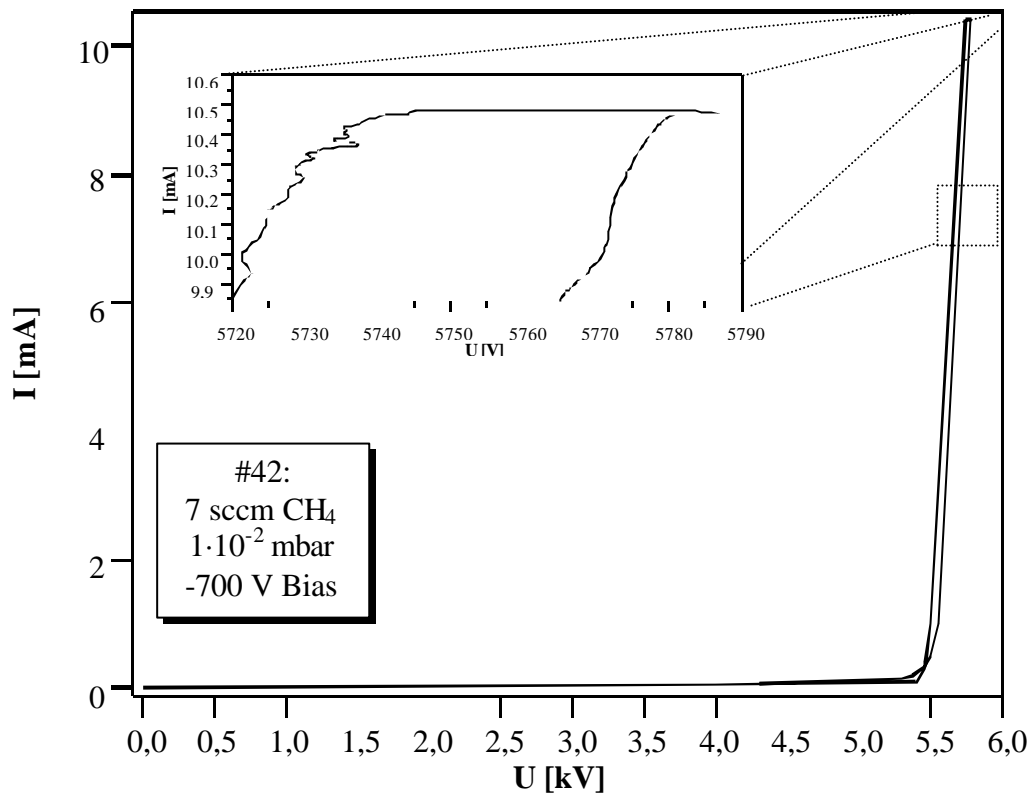


Abb. 5.26: Strom-Spannungskennlinie der a-C:H passivierten Hochleistungsdiode mit der besten Charakteristik. Im Inset ist der geringe walk-out vergrößert dargestellt.

5.4 Zusammenfassung des Passivierungsprojektes

Der Zusammenhang zwischen den Herstellungsparametern, den resultierenden Schichteigenschaften und der Güte der Passivierungsschicht von aus der Gasphase abgeschiedenen amorphen Kohlenwasserstoffen wurde durch elektrische und optische Untersuchungen unterschiedlich hergestellter *a*-C:H Schichten aufgezeigt. Zudem wurde der Aufwachsvorgang mittels Photoelektronenspektroskopie untersucht.

Es ist gelungen eine Passivierungsschicht herzustellen, deren Bauelement eine deutlich verbesserte Sperrcharakteristik aufweist, als es mit herkömmlichen Passivierungen der Fall war. Gegenüber der polyimidpassivierten Diode liegt die maximale Sperrspannung um 500V höher und die Strom - Spannungskennlinie weist einen weitaus stabileren Verlauf auf. Aufgrund dieser hier vorgestellten Untersuchungen und Ergebnisse ist die *a*-C:H Passivierungsmethode inzwischen bei der ABB Semiconductors (Lenzburg, Schweiz) in den Herstellungsprozess der Hochleistungsbauelemente integriert worden.

Auf die Verwendung von anderen Gasen oder Stoffen als Methan zur Herstellung von einer den Anforderungen genügenden Passivierungsschicht konnte verzichtet werden. Zusatzstoffe wie Bor haben nur strukturändernden Effekt, der gleichfalls durch Änderung der Biasspannung erreicht werden kann. Der teilweise Einbau der auf der Diodenoberfläche natürlich vorhandenen Oxidschicht in die *a*-C:H Schicht zeigt keinen Einfluss auf die Passivierungseigenschaften. Im Hinblick auf die besprochenen durch oxidische Grenzschichten hervorgerufene Probleme ist diese Erkenntnis erstaunlich. Es muss allerdings betont werden, dass – wie durch PES Messungen gezeigt – bei der *a*-C:H Passivierung mittels PECVD keine reine Oxidschicht, sondern stets karbidische Zwischenschichten entstehen. Eventuell kann bei einer PECVD Herstellung der *a*-C:H Passivierung auf einen Reinigungsschritt vor der Passivierung gänzlich verzichtet werden. Insbesondere diese Einsparung eines Prozessschrittes ist technisch sehr interessant. Im Gegensatz zu isolierenden Passivierungen bietet *a*-C:H offenbar genügend umladbare Zustände, um vorhandene Oberflächenladungen zu neutralisieren und eine stabile Passivierung zu gewährleisten. Zudem kann die Abscheidung bei niedrigen Temperaturen erfolgen.

6 Einführung zur Negativen Elektronenaffinität (NEA) am Beispiel von Aluminiumnitrid

6.1 Motivation

Aluminiumnitrid (AlN) ist ein wegen seiner vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten ausgesprochen interessantes Material. Seine große Temperaturstabilität, chemische Widerstandsfähigkeit sowie hohe thermische Leitfähigkeit [59] machen Aluminiumnitrid zu einem Kandidaten für industrielle Anwendungen in der Hochfrequenz-Hochleistungselektronik- und Hochtemperaturtechnologie [60]. AlN besitzt eine große Bandlücke von 6,2 eV [61], wird daher auch als „wide bandgap“ Halbleiter bezeichnet. Diese große Bandlücke führt zu Anwendungen unter anderem für optoelektronische Geräte im sichtbaren (oft mit GaN) und nahem ultravioletten Bereich.

Besondere Bedeutung für technische Anwendungen haben Materialien, welche eine negative Elektronenaffinität (NEA) aufweisen*. Kandidaten für eine NEA sind Materialien mit einer großen Bandlücke und geringer Austrittsarbeit [62]. 1994 beobachteten M. C. Benjamin und Mitarbeiter [63] mittels photoelektronenspektroskopischer Untersuchungen eine negative Elektronenaffinität bei Aluminiumnitridschichten. Ein NEA Material welches - wie AlN - zudem noch preiswert herzustellen ist und oben beschriebene Eigenschaften besitzt, ist für technische Anwendungen ausgesprochen attraktiv. NEA Materialien eignen sich für vakuumelektronische Anwendungen wie Kaltkathodenelektronenemitter, welche wiederum in z.B. Hochfrequenzverstärkern, Photomultipliern, Teilchendetektoren, Hochgeschwindigkeitsfotographie, Vakuummikroelektronik oder in Flachbildschirmen eingesetzt werden könnten.

Ob allerdings Aluminiumnitridoberflächen an sich eine NEA zeigen oder nur nach bestimmten Oberflächenpräparationen und inwieweit eine NEA stabil zu erzeugen ist, ist nach wie vor in der Diskussion [63-67]. Dieser Teil dieser Arbeit beschäftigt sich damit, die elektronischen Eigenschaften von AlN mit besonderem Blick auf seine Elektronenaffinität unter verschiedenen Herstellungsbedingungen und Nachbehandlungen zu untersuchen. Diese Arbeit entstand zum Teil in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Herrn Dr. P. K. Bachmann der Forschungslaboratorien Aachen der Philips GmbH. Philips gehört zu den weltweit führenden Herstellern von Bildschirmen, das Interesse an AlN begründete sich auf den möglichen Einsatz als NEA Kaltkathodenmaterial in Flachbildschirmen.

6.2 Die Negative Elektronenaffinität - Kaltkathoden

Die Elektronenaffinität eines Halbleiters ist definiert als die Energie, die benötigt wird, um ein Elektron vom Leitungsbandminimum zu einem Punkt zu befördern, der weit genug von der Oberfläche entfernt ist, dass die elektrostatische Bildkraft auf das Elektron vernachlässigt werden kann. An der Oberfläche kann diese Energie schematisch als Differenz zwischen dem Vakuumniveau (E_{vak}) und dem Leitungsbandminimum (E_{LBM}) dargestellt werden. Bei den meisten Halbleitern liegt das Leitungsbandminimum unterhalb des Vakuumniveaus. Die Elektronen müssen eine Potentialbarriere der Energie $\phi = E_{\text{vak}} - E_{\text{F}}$, genannt Austrittsarbeit, überwinden, wobei E_{F} die Fermienergie ist, um den Festkörper verlassen zu können. Dieses Potential ist in diesem Fall um den Betrag $\chi = E_{\text{vak}} - E_{\text{LBM}}$ größer als die Differenz zwischen

* Bei NEA Materialien liegt das Vakuumniveau unterhalb vom Leitungsbandminimum (s.Kap.6.2)

der Fermienergie und dem Leitungsbandminimum. χ ist in diesem Fall die positive Elektronenaffinität (PEA), in etwa der Größenordnung von 4 eV (Si und GaAs) [62]. Tritt der Fall ein, dass das Leitungsbandminimum energetisch unterhalb vom Vakumniveau liegt, können auch Elektronen, die ins Leitungsbandminimum angeregt werden, den Festkörper verlassen, was nicht möglich wäre, befänden sie sich energetisch noch unterhalb des Vakumniveaus. In diesem Fall spricht man von einer negativen Elektronenaffinität (NEA).

Der für Elektronen erleichterte Austritt aus dem Festkörper ist nicht der einzige Unterschied zwischen NEA und PEA Materialien. Ist die Elektronenaffinität auf Null gesunken oder negativ, so ändern sich die relevanten Transportmechanismen vom Transport „heisser Elektronen“ zur Diffusion von Minoritätsträgern: Ein Photoelektron in einem Festkörper mit positiver Elektronenaffinität (PEA) erreicht die Oberfläche mitunter erst nach Stößen mit Gitterphononen. Die mittlere freie Weglänge, die es zurücklegen kann, bevor es energetisch unter das Vakumniveau fällt, ist verhältnismäßig gering und entspricht einer Lebenszeit von einigen 10^{-13} s. Im NEA Fall können Elektronen energetisch im metastabilen Leitungsbandminimum Platz nehmen bevor sie austreten; die Lebenszeit, die nun nur noch durch Rekombination mit Löchern begrenzt ist, ist um vier bis sechs Größenordnungen größer. Dadurch werden deutlich größere Austrittstiefen möglich.

Die größere (Sekundär-)Elektronenausbeute und die veränderten Transportmechanismen machen NEA Materialien für Auswirkungen als Kaltkathodenemitter interessant.

In der Anwendung als Kaltkathodenemitter wird eine kontrollierte Emission von Elektronen ins Vakuum erzeugt, indem sie durch eine angelegte vorwärtsgerichtete Spannung aus einem n-dotierten Bereich in ein p^+ dotiertes NEA - Material injiziert werden [68]. Da diese Elektronen bei einer niedrigen Temperatur ins Vakuum emittieren (300K) ist die energetische Streuung viel geringer als bei herkömmlicher thermischer Emission (1000K) oder von Emittern „heisser Elektronen“. Die in einen Elektronenstrahl fokussierbare Stromdichte ist entgegengesetzt proportional zur Energieverteilung der Quelle [69]. Daher können mittels Kaltkathoden sehr hohe Stromdichten bis in den Bereich von einigen Tausend $A\ cm^{-2}$ erzeugt werden.

AlN ist als NEA Material für Kaltkathodenemitter besonders attraktiv, da seine grosse Bandlücke Dunkelströme einer solchen Anordnung, die durch thermische Emission entstehen, weitgehend verhindert. Dies gilt zumindest für nicht stark n-dotierte NEA - Schichten.

Für eine nähere Betrachtung der anwendungsspezifischen Details empfehle ich dem interessierten Leser Ref. [62].

6.3 Die Photoelektronenspektroskopie im speziellen - NEA

Dieses Kapitel widmet sich den Fragen, welche Eigenschaften ein Material besitzen muss, um eine negative Elektronenaffinität zu haben und wie eine NEA ermittelt werden kann.

Die Elektronenaffinität eines Materials ist abhängig von der Lage der Atomniveaus, und dem Oberflächendipol, welcher durch den Abschluss (der Terminierung) der Oberfläche bestimmt wird [70]. Während die Atomniveaus intrinsisch sind, hat der Oberflächendipol einen starken Einfluss auf die Elektronenaffinität eines Materials. Ein gutes Beispiel dafür ist der erste negative Elektronenaffinitätsmitter, der 1967 von Williams und Simon [71] entdeckt wurde. Es handelte sich um p-Galliumphosphat, welches durch die Oberflächenbedeckung von Cäsium eine NEA von $\chi \approx -1,0$ eV erhielt.

Weitere bekannte Materialien, bei denen eine negative Elektronenaffinität beobachtet wurde, sind wasserstoffterminierter Diamant [72] und im Bereich der nitridischen III-V Halbleiter auch Bornitrid [73]. Am Beispiel vom vielfach in der Literatur (z.B. [74,75]) beschriebenen negativen Elektronenaffinitätsmitter, wasserstoffterminiertem Diamant, wird die Ermittlung

der Elektronenaffinität (EA) mittels Photoelektronenspektroskopie und der Einfluss von Oberflächendipolen näher erläutert.

Abb. 6.1 zeigt einen Ausschnitt eines Helium I UPS Spektrums einer (100) Diamantoberfläche, welche mit Wasserstoff terminiert ist [76]. Mittels Valenzbandspektroskopie ist es möglich, auf die Elektronenaffinität des untersuchten Materials zu schliessen. Dazu ist die Kenntnis der indirekten Bandlücke (E_G) des Materials (Diamant $E_G = 5,5$ eV) und der Anregungsenergie (HeI : $h\nu = 21,2$ eV) erforderlich. Im Falle einer negativen Elektronenaffinität werden auch Elektronen, die sich im Leitungsbandminimum befinden emittiert. Daraus folgt, dass das im Analysator nachgewiesene Valenzbandspektrum in seiner maximalen spektralen Breite sichtbar werden muss. In diesem Fall ist eine sichtbare Valenzbandbreite (VBB) von $21,2$ eV $- 5,5$ eV = $15,7$ eV zu erwarten. Kleinere Werte der VBB lassen auf eine positive Elektronenaffinität schliessen, da die niederenergetischen Elektronen aufgrund einer Potentialschwelle den Festkörper nicht verlassen können. Somit wird das Vakuumniveau und nicht das Leitungsbandminimum die begrenzende Größe der linken Kante des UPS Spektrums. Das mit „H-plasma“ gekennzeichnete Spektrum des (100) Diamanten in Abb. 6.1 zeigt eine Valenzbandbreite von $15,7$ eV. Ein weiteres Merkmal des NEA Diamanten ist ein intensiver Peak bei kleinsten kinetischen Energien (NEA-Peak). Er wird durch angeregte Elektronen hervorgerufen, die bei ihrem Weg zur Oberfläche Streuverluste erfahren. Diese Sekundärelektronen sammeln sich in großer Zahl am Leitungsbandminimum an. Bei positiver EA können diese Elektronen den Festkörper nicht verlassen. Wird dieser Diamant eine gewisse Zeit (einige Minuten) auf hohe Temperaturen geheizt, wieder abgekühlt und erneut auf die gleiche Weise untersucht, erhält man HeI Spektren, deren Abschneidekante am linken Rand des Spektrums zu höheren Energien verschoben ist, ausserdem verschwindet der NEA-Peak (siehe Abb. 6.1).

Abb. 6.1: Teil eines HeI Photoelektronenspektrums einer wasserstoffterminierten Oberfläche einer bordotierten Diamantschicht (H-plasma) nach dem Heizen bis zu 1100°C . Die Desorption des Wasserstoffs von der Oberfläche bei höheren Temperaturen führt zur Beobachtung einer bei höheren kinetischen Energien liegenden Abschneidekante und dem Verschwinden eines Sekundärelektronenpeaks an der niederkinetischen Kante des Spektrums (NEA-Peak) : Übergang NEA \rightarrow PEA .(aus [76])

Durch das Heizen auf 1100°C ist der Wasserstoff von der Diamantoberfläche desorbiert, eine (2x1) rekonstruierte Diamantoberfläche ist entstanden.

Ciu und Mitarbeiter [77,78] haben den Einfluss des unterschiedlichen Oberflächenabschlusses von (111) Diamant auf die entstehenden Oberflächendipole und resultierenden Elektronenaffinitäten quantitativ untersucht. Durch die unterschiedlichen Elektronegativitäten von Kohlenstoff und Wasserstoff wird demnach ein senkrecht zur Oberfläche stehender Dipol erzeugt. Die C⁻-H⁺ Bindungen erzeugen eine Potentialstufe, die eine Breite in der Größenordnung der C-H Bindungslänge von 0,11 nm hat. Durch diese schmale Potentialstufe können die am Leitungsbandminimum befindlichen Elektronen mit großer Wahrscheinlichkeit tunneln. Der Dipol senkt die Austrittsarbeit gegenüber der konstruierten Oberfläche um 1,45 eV, das Vakuumniveau wird unter das Niveau des Leitungsbandminimums gesenkt, eine NEA Oberfläche mit $\chi = -1,27$ eV [77] ist entstanden.

Rapcewicz und Mitarbeiter [79] haben mittels ab-initio „plane-wave“ Pseudopotentialberechnungen die Elektronenaffinitäten für verschiedene AlN Oberflächenrekonstruktionen berechnet. Eine negative Elektronenaffinität ist demnach für reines AlN ohne Fremdatombedeckung für eine 2x2 rekonstruierte (0001) AlN Oberfläche mit Aluminiumterminierung zu erwarten. Der Unterschied der Elektronegativitäten von Aluminium und Stickstoff führen bei einem Oberflächenabschluss mit Al zu einem nach außen gerichteten Oberflächendipol. Rapcewicz sagt für diese Konfiguration eine NEA von $\chi = 0,7$ eV, für die N-terminierte Oberfläche eine PEA von $\chi = 1,4$ eV voraus.

Bei der experimentellen Ermittlung der Elektronenaffinität ist die Bestimmung der Valenzbandbreite der kritische und fehlerbehaftete Faktor. Um vergleichbare Resultate zu erzielen, wurde stets auf die gleiche Weise sowohl die linke als auch die rechte Emissionskante des Spektrums linear zur Nulllinie extrapoliert. Gerade der hochenergetische Rand, welcher das Valenzbandmaximum widerspiegelt, ist bei Aluminiumnitridschichten meistens sehr unstrukturiert und nur schwer zu ermitteln. Es ist meistens im Passenergie- und Bremsfaktormodus gemessen worden, um möglichst genaue Ergebnisse zu erzielen. Im Passenergiemodus (PE) werden die niederenergetischen Elektronen gegenüber denen weiter rechts im Valenzbandspektrums zu beobachtenden besonders betont, da die Transmissionsfunktion des Analysators angenähert umgekehrt proportional zur Messgröße der kinetischen Energie E ist. Im Bremsfaktormodus (RR) ist die Transmission direkt proportional zu E, sodass beide Randbereiche unter Verwendung beider Methoden genauer untersucht werden konnten. Trotzdem ist von einem Fehler von etwa einem halben Elektronenvolt bei dieser Bestimmung auszugehen. Dieses Vorgehen der Bestimmung der Breite des gemessenen Valenzbandes ist Abb. 6.2 am Beispiel einer Aluminiumnitridprobe dargestellt.

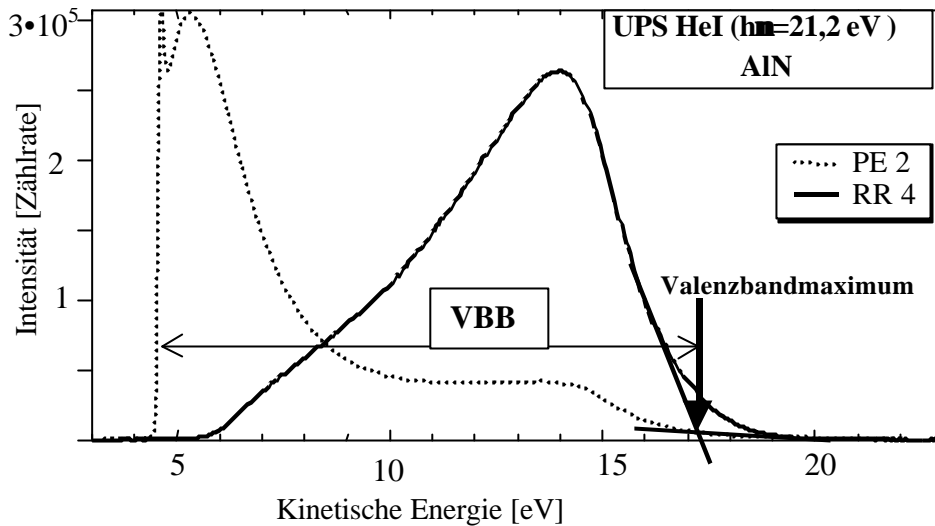


Abb. 6.2: Ermittlung der Breite des Valenzbandes (VBB) mit Hilfe der im Bremsfaktormodus und Passenergie aufgenommenen Valenzbandspektren.

Wichtig zu bemerken ist, dass mit PES nur positive Elektronenaffinitäten quantitativ ermittelt werden können, liegt das Vakuumniveau unterhalb vom Leitungsbandminimum in der Bandlücke, werden nur Elektronen, die ins Leitungsband (oberhalb E_{LBM}) angeregt worden sind, detektiert.

Dieser Zusammenhang führt zu folgenden Gleichungen zur Bestimmung der Elektronenaffinität:

$$h\nu - E_G - VBB = c > 0 \Rightarrow \text{PEA} \quad (6.1)$$

$$h\nu - E_G - VBB = 0 \Rightarrow \text{NEA} \quad (6.2)$$

Folglich haben wir eine NEA bei Aluminiumnitrid bestimmt, falls wir ein VBB von 15,0 eV im HeI Spektrum beobachten ($E_G(\text{AlN}) = 6,2 \text{ eV}$).

Ein besonderer Fall der negativen Elektronenaffinität, die sogenannte effektive NEA ist in Abb. 6.3 illustriert. Zur besseren Unterscheidung wird die herkömmliche NEA im Folgenden als intrinsische NEA bezeichnet. Bei der intrinsischen NEA kann - wie im oben beschriebenen Fall des mit Wasserstoff abgesättigten Diamanten - jedes angeregte Elektron den Festkörper wegen $E_{\text{Vak}} < E_{\text{LBM}}$ durch die durch den Oberflächendipol hervorgerufene verminderte Austrittsarbeit verlassen (linkes Bild). Stets wird durch Veränderungen der Potentialverhältnisse an der Oberfläche eines Festkörpers eine Bandverbiegung an der Oberfläche herbeigeführt. Bei einer genügend großen abwärtsgerichteten Bandverbiegung kann eine Oberfläche mit ansonsten kleiner positiver Elektronenaffinität eine effektive NEA zeigen. Dabei liegt das Volumenleitungsbandminimum über dem Vakuumniveau (siehe Abb. 6.3 rechts).[80] Bekannt für eine effektive negative Elektronenaffinität ist der p-dotierte 2x1 rekonstruierte (111) Diamant. Die Bandverbiegung beträgt 0,88eV und damit 0,2 eV mehr als bei der H-terminierten Oberfläche [77]. Eventuell können aufgrund der Bandverbiegung an der Oberfläche Elektronen, die ins oberflächennahe Leitungsbandminimum thermalisieren, durch Tunnelprozesse die Oberflächenpotentialbarriere überwinden. Voraussetzung dazu ist, dass der Bereich der Bandverbiegung in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge der Elektronen liegt. Dies wird im Fall des genannten Diamanten wegen der 200 nm breiten Zone der Bandverbiegung nicht beobachtet (siehe auch Abb. 6.1). Ob beim Aluminiumnitrid bislang nur eine effektive oder eine intrinsische NEA beobachtet wurde, ist nach wie vor in

der Diskussion. Es ist mittels Photoelektronenspektroskopie alleine nicht zu klären, ob es sich bei einer NEA um eine effektive NEA handelt oder nicht.

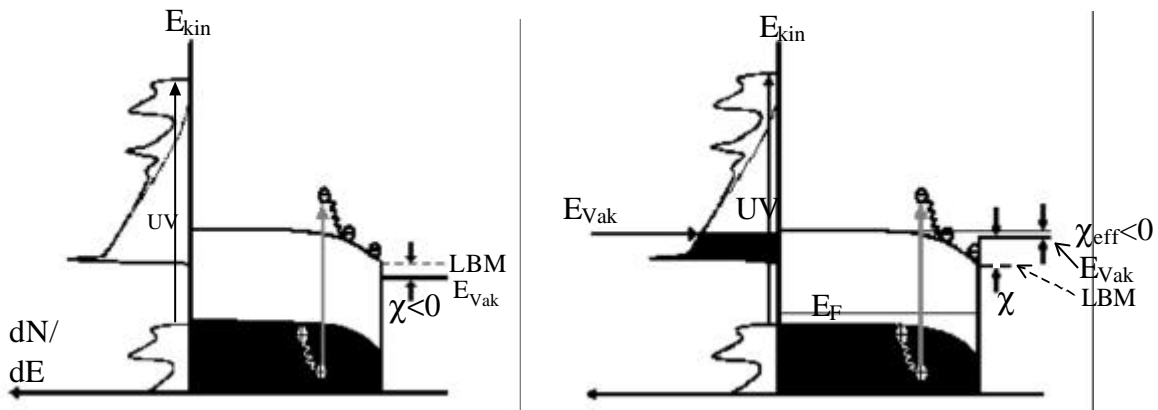


Abb. 6.3: intrinsische NEA (links) und effektive NEA

Nachdem die Zusammenhänge der Elektronenaffinität mit den Eigenschaften des Festkörpers im prinzipiellen erklärt worden sind, soll im letzten Teil dieses Kapitels noch kurz auf die experimentellen Besonderheiten bei der Messung einer EA mittels Photoelektronenspektroskopie eingegangen werden.

Ein für das Experiment wichtiger Aspekt ist die Analysatoraustrittsarbeit ϕ_A . Beim Eintritt in den Analysator des Photospektrometers müssen die Elektronen das Kontaktpotential zum Analysator überwinden, um analysiert werden zu können, sofern ϕ_A größer ist als die Austrittsarbeit der Probe ϕ_P . Diese Analysatoraustrittsarbeit wirkt als Potentialbarriere und führt zu einem Abschneiden des kinetisch niederenergetischen Rands des Valenzbandspektrums, wie es in Abb. 6.4 auf der linken Seite dargestellt ist. Da das Augenmerk bei den Valenzbandspektren verstärkt auf die linke Abbruchkante (eventueller NEA Peak, Austrittsarbeit) gerichtet ist, sind alle AlN VB-Spektren dieser Arbeit nicht über der Bindungsenergie, sondern der Energie oberhalb der Fermienergie, was oft auch als kinetische Energie bezeichnet wird, aufgetragen. Durch das Anlegen einer negativen Spannung an die Probe („Hochlegen“) werden die Elektronen beschleunigt, ihre Energie wird relativ zum Analysator angehoben. In der mittleren Darstellung von Abb. 6.4 wird deutlich, wie durch sukzessive Erhöhung der Spannung immer mehr vom Spektrum sichtbar wird. Natürlich ist das gesamte Spektrum entsprechend der Vorspannung zu höheren kinetischen Energien verschoben. Bei der Darstellung der Spektren muss dies durch eine entsprechende Korrekturverschiebung berücksichtigt werden, wie es im rechten Teil der Abb. 6.4 geschah. Insbesondere die korrigierte Darstellung zeigt sehr anschaulich, wie das Spektrum mit steigender Vorspannung zu geringeren kinetischen Energien herauszuwachsen scheint, bis das Abschneiden des Spektrums vom Vakuumniveau, bzw. im Fall einer NEA vom Leitungsbandminimum bestimmt wird. Dort wird deutlich, dass eine Vorspannung von -5 V ausreichend ist, um das gesamte Spektrum darzustellen, ein Hochlegen um -6 V führt zu keiner weiteren Verschiebung der Emissionseinsatzkante.

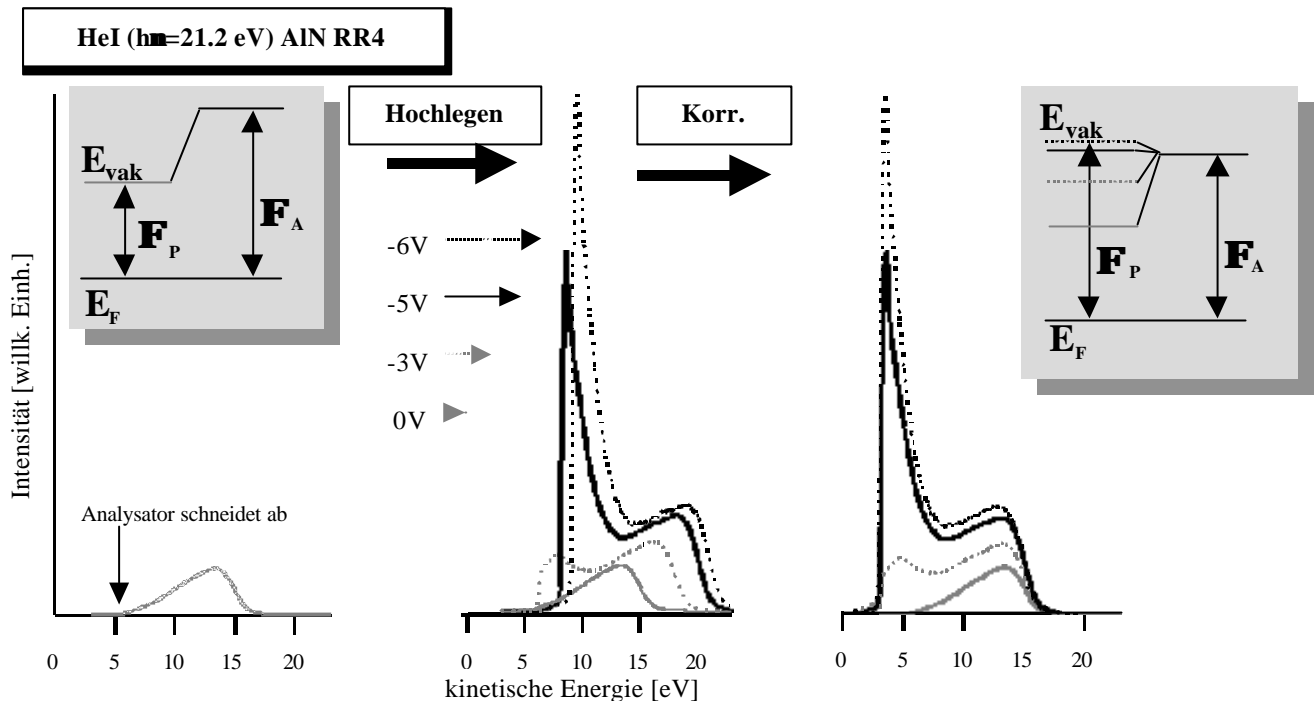


Abb. 6.4: Veranschaulichung der Notwendigkeit des Anlegens einer negativen Beschleunigungsspannung an die Probe („Hochlegen“) zur Überwindung der Analysatoraustrittsarbeit F_A und Darstellung des gesamten HeI Valenzspektrums inklusive nachträglicher Softwarekorrektur der Energiepositionen. F_P ist die Austrittsarbeit der Probe, E_F die Fermienergie, E_{vak} das Vakuumniveau.

Bei den in dieser Arbeit dargestellten AlN Spektren ist, wenn es nicht anders beschrieben ist, jeweils eine ausreichend große, wegen der teilweise auftretenden „Versmierungen“ möglichst kleine Vorspannung zur Überwindung der Analysatoraustrittsarbeit angelegt und nachträglich softwaremässig korrigiert worden. Solche „Versmierungen“ entstehen durch das zusätzliche Potential, das die Elektronen beim Austritt aus dem Festkörper durch die angelegte Spannung erfahren, welches geringe Inhomogenitäten in der Feldverteilung zwischen der Probe und dem Analysator zur Folge hat. Aus diesem Grund und dadurch, dass die Transmissionsfunktion des Analysators nicht linear über der Energie verläuft (s. Abb. 6.2), entstehen auch die unterschiedlichen Intensitäten der Spektren. Die in Abb. 6.4 aufgetragenen Spektren sind im Bremsfaktormodus gemessen und wie gemessen dargestellt. Da mit erhöhter Spannung sich das gesamte Spektrum entsprechend zu höheren kinetischen Energien verschiebt (mittleres Bild) gelangt es in Bereiche höherer Transmission, wodurch die Gesamtintensität steigt.

Bandverbiegungen und Oberflächenzustände

Beim Übergang von einem unendlichen ausgedehnten zu einem realen endlich ausgedehnten Kristall entstehende zusätzliche elektronische (und vibronische) Zustände. Diese Zustände werden als Oberflächenzustände bezeichnet. Durch den Übergang zur 2-dimensionalen Oberfläche ergeben sich mitunter gegenüber dem 3-dimensionalen Volumen geänderte Bindungsverhältnisse. Solche Oberflächenzustände können unter anderem als Folge einer Rekonstruktion der Oberfläche auftreten. Die Energie muss für eindeutige Oberflächenzustände in einem im Volumen verbotenen Bereich, also in der Bandlücke liegen. Für die Diskussion um die Existenz einer NEA bei AlN ist die korrekte Bestimmung der spektralen Valenzbandbreite (VBB) entscheidend. Werden bei dieser Bestimmung Zustände mitberücksichtigt, die innerhalb der Bandlücke liegen, erhält man eine zu breite VBB.

Eine Unterscheidung der Volumen- und Oberflächenzustände ist aufgrund der Dispersionsfreiheit letzterer mit Hilfe von unterschiedlichen Anregungsenergien möglich. Hier ist die Durchstimmbarekeit der Synchrotronstrahlung wesentlich. Ein weiteres Kriterium für die Emission von Elektronen aus Oberflächenzuständen ist die starke Abhängigkeit von der Polarisierung und dem Einfallswinkel der einfallenden Anregungsstrahlung.

Ein weiteres, allerdings nicht zwingendes Kriterium für den Nachweis von Oberflächenzuständen ist die starke Empfindlichkeit der Intensität der spektroskopierten Oberflächenzustände auf reaktive Gase. Die Adsorption von Fremdatomen führt zur Änderung der Oberfläche und damit auch zu einer veränderten Bindungsumgebung, was sich in einer veränderten Intensität der Oberflächenzustände äussert.

Abschliessend soll kurz auf das Phänomen der Bandverbiegung eingegangen werden:

Bei Halbleitern mit einer großen Bandlücke wie AlN können schon kleine Ladungsänderungen an der Oberfläche zu großen Änderungen der Austrittsarbeit führen. Dies liegt daran, dass aufgrund der geringen Dichte an beweglichen Ladungen im Volumen die Neutralisation dieser Oberflächenladungen sich über eine breite Raumladungszone erstreckt. Dass eine solche Dipolschicht entsteht, liegt einerseits am Übergang vom Volumen zur Oberfläche und der damit verbundenen Änderung der Symmetrie und veränderten Ladungsdichte. Weiterhin können im Bereich der Oberfläche zusätzliche besetzbare Zustände auftauchen (Oberflächenzustände, Defekte), was zum Beispiel zu Rekonstruktionen der Oberflächenatome führen kann. Fremdatome können an der Oberfläche ebenfalls eine Veränderung der Ladungsdichte hervorrufen. Die Kompensation dieser erhöhten Oberflächenladungen führt im allgemeinen zu einer Verschiebung aller elektronischen Zustände innerhalb der Raumladungszone - also je nach Breite der Raumladungszone eventuell aller mit UPS und XPS messbaren Zustände - zu höheren Bindungsenergien. Diesen Vorgang nennt man Bandverbiegung.

Für eine tiefergehende Betrachtung sei [9] empfohlen.

7 Messungen zum ALN Projekt

7.1 Ex-Situ Schichten

Die Zielsetzung dieses Projektes war die kostengünstige Herstellung von Aluminiumnitridschichten, welche für den Einsatz als Kaltkathodenemitter eine negative Elektronenaffinität zeigen sollten. Dazu war zunächst zu klären, ob im Hochvakuum hergestellte ALN –Schichten für diesen Zweck eine genügende Reinheit besitzen und welchen Einfluss die Lagerung an Luft auf ihre elektronischen Eigenschaften hat. Wie wirken sich Fremdatome an der Oberfläche auf die Elektronenaffinität aus und welche Möglichkeiten gibt es, eventuelle negative Einflüsse zu kompensieren?

Diese Proben wurden in den Philipslaboratorien Aachen hergestellt und ohne Schutzvorkehrungen zur weiteren Untersuchung nach Basel geschickt. Da die ALN Proben zwischenzeitlich das Vakuum verliessen, werden diese Proben im folgenden als „Ex-Situ“ – Schichten bezeichnet.

7.1.1 Herstellung der Ex-Situ Schichten

Diese Aluminiumnitridschichten wurden in den Philipslaboratorien Aachen in einer Plasmaanlage mittels dc-sputtern hergestellt. Dabei wird - ähnlich wie beim Hf - Sputtern - in einer Hochvakuumapparatur eine Spannung zwischen dem Substrat und einem Magnetron, welches mit einem Aluminiumtarget ausgestattet ist, angelegt. Die Elektroden stehen dabei parallel zueinander. Es wird ein Argon-Stickstoffgasgemisch eingelassen und zwischen den Elektroden ein Plasma gezündet. Während die Argonionen bevorzugt Aluminiumpartikel aus dem Target lösen, werden die Stickstoffionen zusammen mit dem Aluminium auf dem Substrat in die Schicht eingebaut. Für eine genauere Darstellung wird insbesondere aufgrund der Gemeinsamkeiten dieses Verfahrens zum in Kapitel 2.1 beschriebenen Hf - Sputtern auf die Literatur verwiesen. [81,82]

Die hier beschriebenen Proben wurden mit einem 90 mm Aluminiumtarget der Reinheit 99,999 bei einer Sputterleistung von 250 W, einem Target Substratabstand von etwa 7cm bei einem Argonfluss von 100 sccm, Stickstoffflüssen von 15 bis 60 sccm und Substrattemperaturen von 200 bis 667°C auf Silizium (100) Substraten abgeschieden.

7.1.2 Einführung zur Oberflächenreinigung

Um Kenntnis über die Reinheit der im oben beschriebenen Verfahren hergestellten Aluminiumnitridschichten zu erlangen, wurden in Aachen „Rutherford Backscattering Spectrometry“, kurz RBS Messungen [83] an diesen Schichten durchgeführt. Mit Hilfe von RBS können die Schichtzusammensetzungen in Tiefen der Größenordnung von mindestens wenigen 100 nm ermittelt werden. Dagegen stellt die Photoelektronenspektroskopie eine ausgesprochen oberflächenempfindliche Methode dar. Eine Kombination beider Experimente ermöglicht es, zwischen der Volumen- und der Oberflächenzusammensetzung zu unterscheiden. Die unterschiedlichen Anteile von Aluminium, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff einer Ex-Situ Probe, die mittels RBS und XPS ermittelt wurden, sind in Abb. 7.1

dargestellt. Die RBS Messungen ergeben ein Al zu N Verhältnis von 1:1, entsprechend der stöchiometrischen Zusammensetzung des Aluminiumnitrids. Die Verunreinigungen liegen bei relativ niedrigen Werten von etwa 3% Sauerstoff und 1% Kohlenstoff. Die XPS Messungen zeigen dagegen starke Verunreinigungen an der Oberfläche, welche durch den Kontakt mit Luft entstanden sind. Diese Ex-Situ Probe zeigt eine Oberflächenkontamination durch O und C, die anteilig beinahe genauso groß ist (48%) wie die Konzentrationen von Al und N. Zudem ist die Stöchiometrie von Al zu N gestört, was zumindest die Bildung einer, wenn nicht mehrerer Aluminiumoxinitridphasen nahelegt.

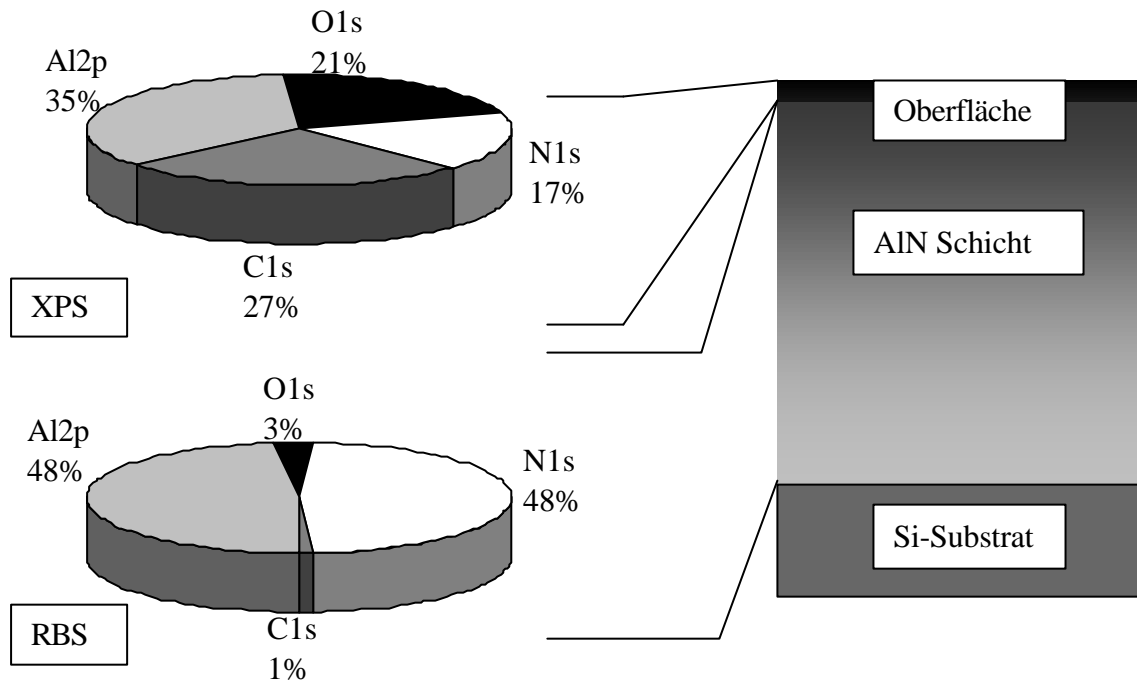


Abb. 7.1: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Oberflächen- und Volumen- zusammensetzung einer im Hochvakuum mittels dc-sputtern hergestellten AlN Schicht, untersucht mit XPS und RBS (Philips Forschungslabor Aachen).

Alle AlN Ex-Situ Proben weisen im allgemeinen eine hohe Konzentration an Kohlenstoff- und Sauerstoffverunreinigungen an der Oberfläche auf. Ein Extrembeispiel ist in Abb. 7.2 dargestellt. Sie zeigt ein XPS Übersichtsspektrum einer Aluminiumnitridprobe ohne Vorbehandlung und nach einem Reinigungsprozessschritt. Bei der unbehandelten Probe ist im XPS Spektrum die Aluminiumnitridschicht fast nicht zu detektieren. Das Spektrum wird durch eine Kohlenstoffadsorbatschicht dominiert, der Kohlenstoffanteil beträgt hier über 80 Atomprozent. Erst nach der Abtragung des Großteils des Kohlenstoffs von der Oberfläche treten die Aluminium – und Stickstoffrumpfniveauspektren deutlich hervor. Zu beobachten ist in beiden Fällen jedoch ein großer Sauerstoffanteil an der Oberfläche.

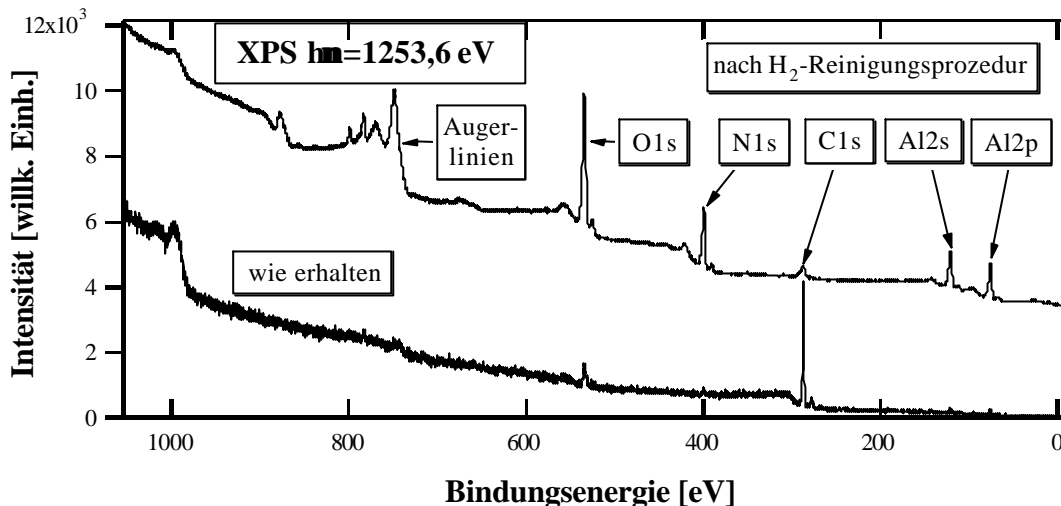


Abb. 7.2: Übersichtspektrum einer Ex-Situ Aluminiumnitridprobe vor und nach einer 10 minütigen Wasserstoffplasmabehandlung zur Oberflächenreinigung. Gekennzeichnet sind die Positionen der charakteristischen Rumpfniveaus.

Um die Qualität der im Hochvakuum hergestellten Sputterschichten bezüglich ihrer Elektronenaffinität zu prüfen, ist es notwendig, diese Oberflächenverunreinigungen zu beseitigen. In diesem Zusammenhang ist es ebenfalls von Interesse, ob es grundsätzlich möglich ist, eine verunreinigte AlN Schicht vollständig wieder herzustellen und dadurch ein Material mit negativer Elektronenaffinität zu erhalten.

Eine häufig in der Oberflächenphysik angewandte Methode zur Reinigung von Oberflächen ist das Argonionenätzen.

7.1.3 Argonionenätzen

Dazu wurden Argonionen mittels einer differentiell gepumpten Ionenquelle mit 3kV und bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar auf die Oberfläche der Ex-Situ AlN Probe geschossen, um die oberen Schichten zu zerstäuben („sputtern“).

Die Ergebnisse des Sputterexperimentes hinsichtlich der Aluminium-, Stickstoff- und Verunreinigungskonzentrationen veranschaulicht Abb. 7.3.

Durch den Beschuss mit Argonionen sinkt der Anteil an Kohlenstoff und Sauerstoff, während die Aluminium- und Stickstoffkonzentrationen kontinuierlich zunehmen. Die Konzentrationen aller Elemente erfahren ihre größten Veränderungen in den ersten Minuten des Sputtervorgangs. Insbesondere läuft der prozentuale Anteil des Kohlenstoffs bereits nach dem ersten Ätzschritt in eine Sättigung. Auch Sputtern über viele Stunden (hier nicht gezeigt) bringt keine signifikanten Veränderungen mehr. Der Sauerstoffgehalt von 5 bis 6 Prozent nach 90 Minuten wird nicht mehr unterschritten, auch die Kohlenstoffkonzentration sinkt nicht unter einen Wert von etwa 4 Prozent. Bemerkenswert ist die über 50 Prozent liegende, errechnete Konzentration des Aluminiumanteils an der Oberfläche. Auch im Rahmen des Fehlers dieser Konzentrationsbestimmungen, der unter anderem aufgrund der Benutzung von atomaren Wirkungsquerschnitten sicher mit 10% anzusetzen ist, ist in Hinblick auf die vorhandenen Verunreinigungen an der Oberfläche keine 1:1 Stöchiometrie der AlN Schicht durch Sputtern zu erreichen.

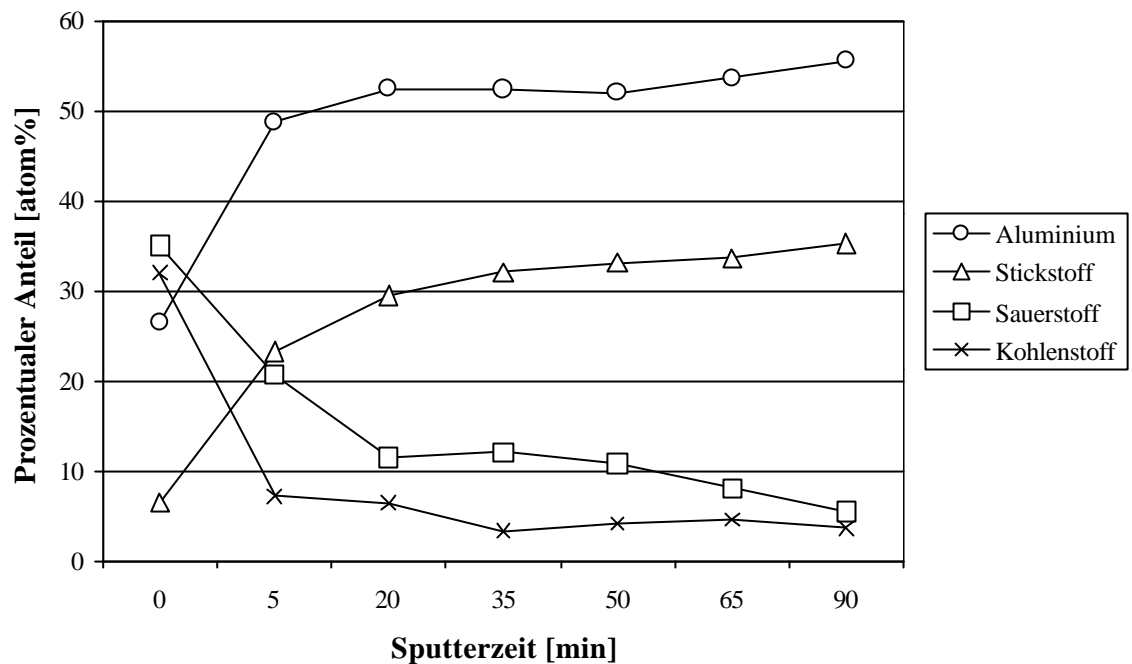


Abb. 7.3: Oberflächenzusammensetzung einer Ex-Situ hergestellten AlN Schicht nach mehreren Argonsputterschritten.

In Abb. 7.4 sind die Al2p, O1s, N1s und C1s Rumpfniveauspektren dieser Ex-Situ AlN Schicht dargestellt, die von Schritt I bis Schritt V unterschiedlich lange dem Ionenätzen ausgesetzt war.

Alle Rumpfniveauspektren zeigen eine Verschiebung der dominantesten Peaks zu kleineren Bindungsenergien. Mit Ausnahme der C1s Linie verschieben sich die Rumpfniveaus jeweils um etwa den gleichen Betrag zu kleineren Bindungsenergien; nach 90 Minuten Ionenätzen beträgt diese Verschiebung ziemlich genau 1 eV. Diese Verschiebung ist auch bei den Valenzbandspektren (hier nicht gezeigt) zu beobachten. Eine gleichmässige Verschiebung aller Spektren deutet darauf hin, dass insgesamt ein Potential auf die austretenden Photoelektronen wirkt, welches seinen Ursprung in einer Bandverbiegung an der Oberfläche haben kann. Die hier beobachtete Verschiebung der Spektren lässt auf eine Bandverbiegung in Folge der Oberflächenbehandlung schliessen.

Es sind in jeder Phase verschiedene Anteile der einzelnen Peaks zu erkennen, welche durch verschiedene Bindungsumgebungen der Elemente herrühren. So zum Beispiel eine Schulter bei 530,3 eV der O1s Linie, gekennzeichnet durch die durchgezogene Linie, die gegenüber dem Anteil bei zunächst etwa 533,9 eV (unterbrochene Linie) zunimmt. In der Literatur sind die Bindungsenergien verschiedener Aluminiumoxide im Bereich von 530,7 bis 532,5 eV zu finden [84], Bindungsenergien des O1s Rumpfniveaus verschiedener $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_{1-x-y}$ - Verbindungen variieren von 532,7 bis 533,6 eV.[84-89] King und Mitarbeiter [90] ordnen den Peak bei etwa 530,3 eV Aluminiumoxiden zu, der Peak bei 533,9 eV kann auch von Aluminiumhydroxiden herrühren.[85-89] Aufgrund der Konzentrationveränderungen an der Oberfläche ist anzunehmen, dass mit zunehmender Sputterzeit auch Anteile reinen Aluminiumnitrids freigelegt werden, jedoch ist aufgrund der Fülle der Möglichkeiten von Aluminiumoxinitridverbindungen eine genaue Aussage über die Zusammensetzung hier nicht sinnvoll. Ebenfalls ist nach jedem Sputterschritt eine gewisse Restkonzentration an Kohlenstoff zu beobachten. Im Fall des Kohlenstoffs wird die dominante Komponente bei 286,7 eV (durchgezogene Linie

in Abb. 7.4) bereits nach dem ersten Ätzschritt nahezu abgetragen, der C1s Peak ist folgend bei ungefähr 284,5 eV zu beobachten. Die C1s - Bindungsenergie von 286,7 eV ist typisch für Kohlenwasserstoff- bzw. CO- Verbindungen [84] sowie 284,5 eV für C-C Bindungen. Die Kohlenwasserstoffe, die als Adsorbate auf der Oberfläche liegen, werden schnell abgetragen, während ein gewisser Kohlenstoffanteil durch den Ionenbeschuss in die Schicht hineingetragen zu werden scheint. Eine eindeutige Zuordnung der gemessenen Bindungsenergien zur chemischen Bindungsumgebung ist hier nicht möglich.

Den hier nicht dargestellten Valenzbandspektren dieser Schichten ist zu entnehmen, dass diese gestörten AlN Oberflächen zu keinem Zeitpunkt eine niedrigere Elektronenaffinität als +1,2 eV aufweisen.

,85,86,87,88,89 90

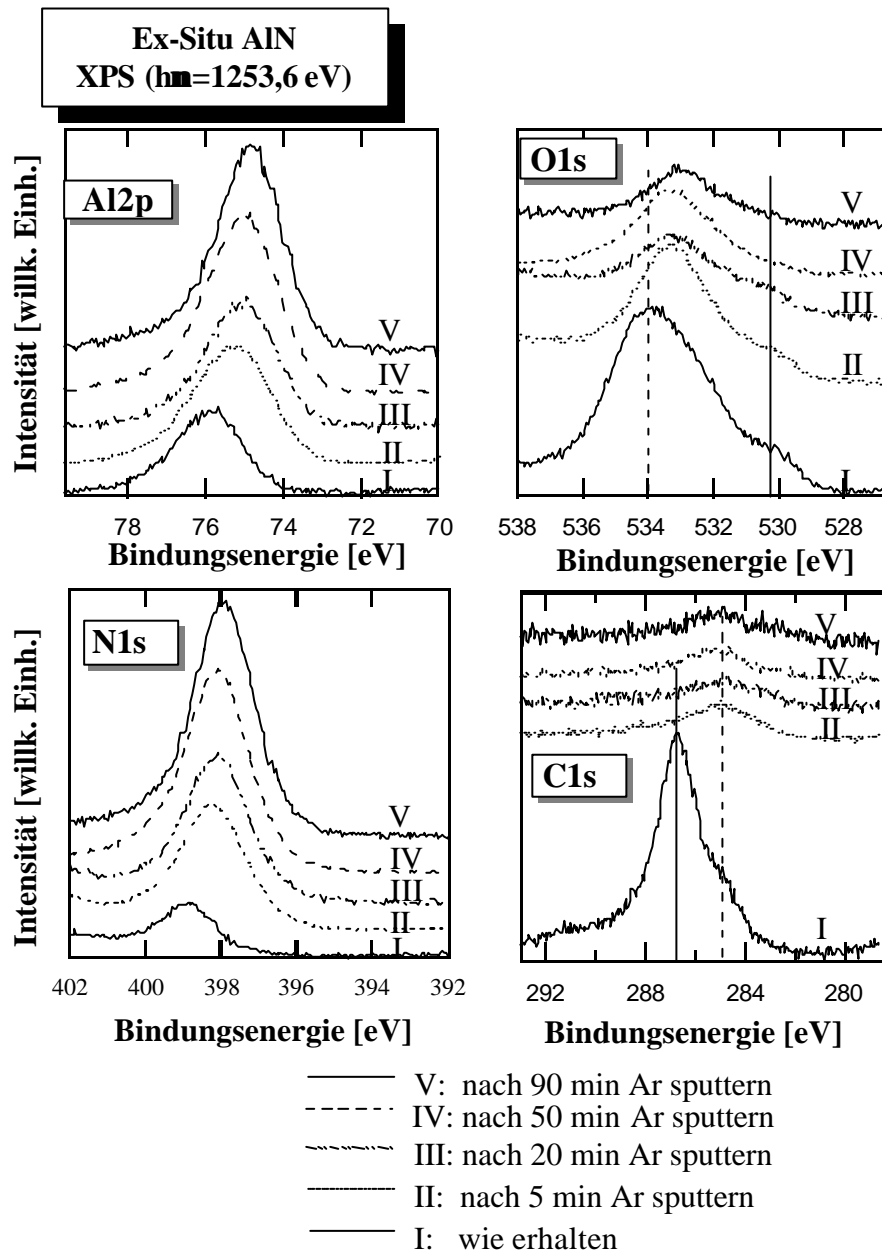


Abb. 7.4: Rumpfniveauspektren einer unbehandelten und mit Argonionen gesputterten ex-situ Aluminiumnitridoberfläche. Näheres im Text.

Eine weitere gebräuchliche Methode, um Oberflächen von Adsorbaten zu befreien, ist das Erhitzen der Probe. Dabei sollen die Verunreinigungen von der Oberfläche desorbieren. Aufgrund der höheren Beweglichkeit der Atome im Kristallgitter können durch das Heizen auch Gitterfehler ausheilen. Der nächste Abschnitt befasst sich mit Reinigungsversuchen mittels Heizen der Proben.

7.1.4 Heizexperimente

Eine ex situ hergestellte Aluminiumnitridprobe wurde jeweils für mehrere Minuten auf eine konstante Temperatur von 250°C bis zu 1000°C geheizt und jeweils anschliessend in situ in die Messkammer transferiert und per PES analysiert. Wie in Abb. 7.5 aufgetragen, führt der Heizvorgang zu einer Konzentrationsverminderung von Oberflächenkohlenstoff, während der Sauerstoffanteil im Bereich weniger Prozent stets konstant bleibt. Folglich steigen die prozentualen Anteile von Aluminium und Stickstoff. Dieser Trend ist im Rahmen der Messgenauigkeit für alle Temperaturen zu beobachten. Durch das Heizen werden offenbar Kohlenwasserstoffe von der Oberfläche desorbiert, oxidische Verbindungen bleiben bestehen.

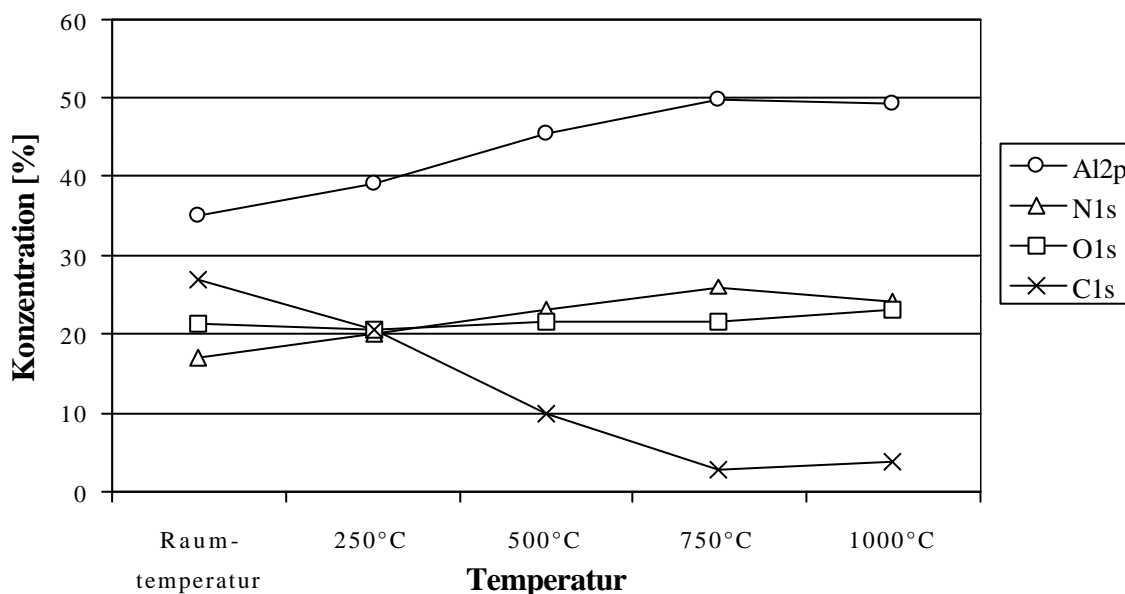


Abb. 7.5: Konzentrationen an der Aluminiumnitridoberfläche nach mehrminütigem Heizen bei verschiedenen Temperaturen.

In Abb. 7.6 sind auf der linken Seite Valenzbandspektren dieser Aluminiumnitridschichten aufgetragen. Alle Spektren sind mit einer negativen Probenvorspannung von -5V aufgenommen worden, um die Analysatoraustrittsarbeit zu überwinden. Im linken Teil des Spektrums sind die durch Sekundärelektronen dominierten Zustände zu beobachten, der relativ strukturlose Verlauf des Spektrums zeigt einen durch oxidische und nitridische Verbindungen hervorgerufenen breiten Peak bei etwa 14 eV.

Die rechte Seite von Abb. 7.6 stellt die Spektren des Al2p Rumpfniveaus dar. Es ist keine signifikante Verschiebung der Rumpfniveaus zu beobachten. Heizen bis zu 750°C ist eine effektive Methode zur Reduzierung der Oberflächenkohlenstoffverunreinigung, der oxidische

Anteil bleibt größtenteils erhalten, eine reine und stöchiometrische Aluminiumnitridschicht bildet sich durch die Erwärmung der Probe bis auf 1000°C nicht aus. Die Lage und Form der Rumpfniveaus von Al, N und O ändert sich im wesentlichen nicht.

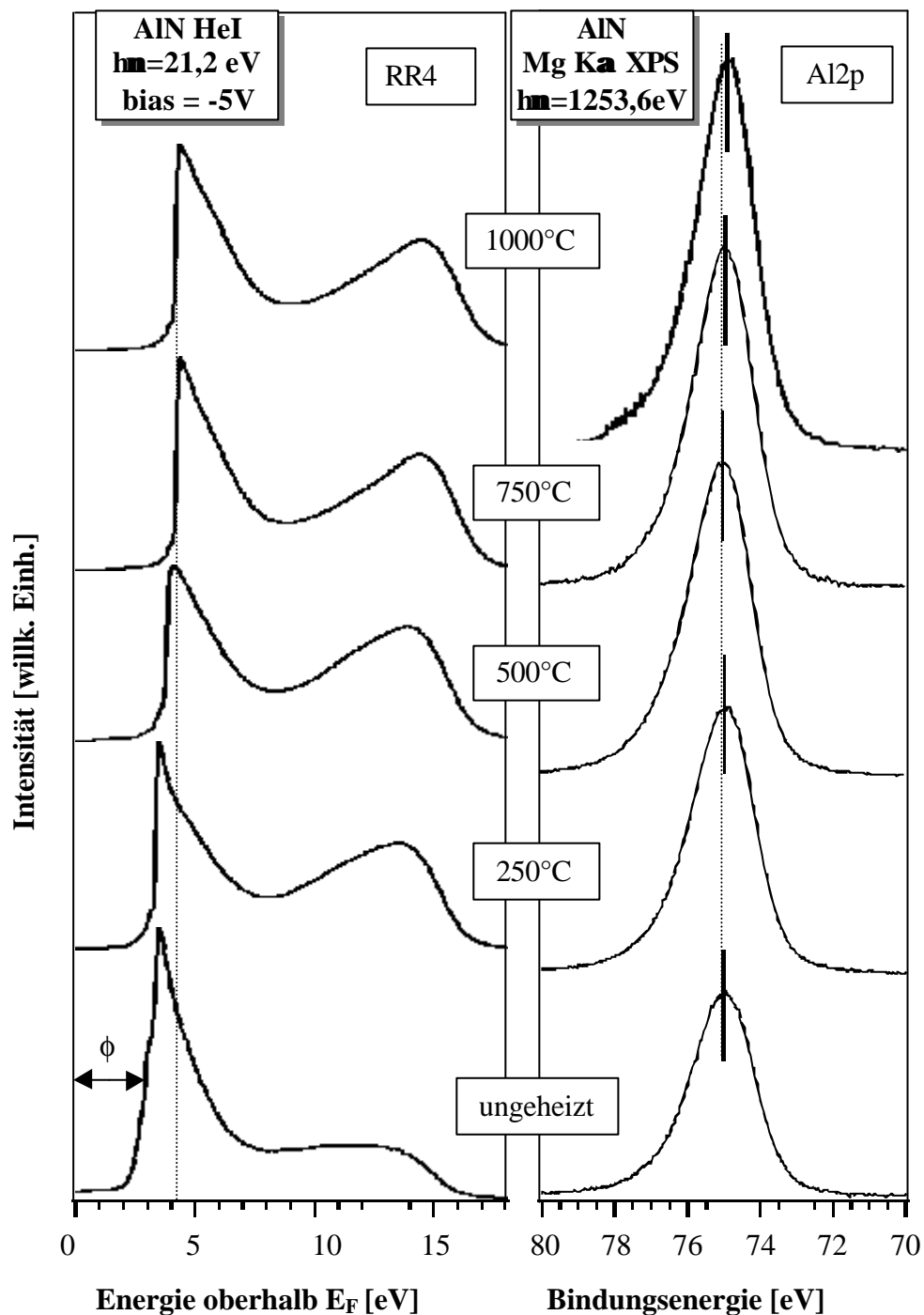


Abb. 7.6: Valenzbandspektren und Al₂p Rumpfniveauspektren der getemperten Aluminiumnitrido­berfläche.

In Abb. 7.6 ist die Austrittsarbeit ϕ eingetragen. Die unterbrochene Linie dient zur Verdeutlichung der Veränderung dieser Austrittsarbeit mit den Heizvorgängen. Bei Raumtemperatur

beträgt die Austrittsarbeit der Probe 2,95 eV. Dazu ist zu bemerken, dass mittels PES stets die Bereiche mit der kleinsten Austrittsarbeit auf der Probe die Kante im Bereich niedriger kinetischer Energie bestimmen [8]. Es kann daher sein, dass man bei Messungen der Austrittsarbeit mit anderen Analysemethoden (z.B. mit einer Kelvinsonde) zu deutlich höheren Werten der Austrittsarbeit gelangt.[91] Deshalb werden hier speziell die relativen Veränderungen der Austrittsarbeit betrachtet.

Es ist ein direkter Zusammenhang zwischen der Konzentration an Kohlenstoff an der Oberfläche und der Größe der Austrittsarbeit zu beobachten, wie in Abb. 7.7 verdeutlicht wurde. Der ursprüngliche Wert von 2,95 eV steigt mit sinkender C-Konzentration auf 4,18 eV bei 750°C. Das Heizen auf 1000°C reduziert die Austrittsarbeit leicht auf 4,14 eV. Auf der linken Seite der Abb. 7.7 ist die Elektronenaffinität* der Probe gegenüber der Kohlenstoffkonzentration aufgetragen, welche mit sinkender Konzentration an Oberflächenkohlenstoff und steigender Austrittsarbeit von 1,8 eV auf 2,38 eV bei 750°C steigt. Offenbar bedingt Kohlenstoff an der Oberfläche von AlN eine Senkung der Elektronenaffinität.

J. Robertson und M. J. Rutter berechneten den Einfluss von Kohlenwasserstoffen und COH Verbindungen an der Oberfläche von Diamant auf seine Elektronenaffinität [92]. Demnach kann durch das starke Dipolmoment solcher Verbindungen die Elektronenaffinität stark vermindert werden, im Fall von Diamant bis zu -3,19 eV.

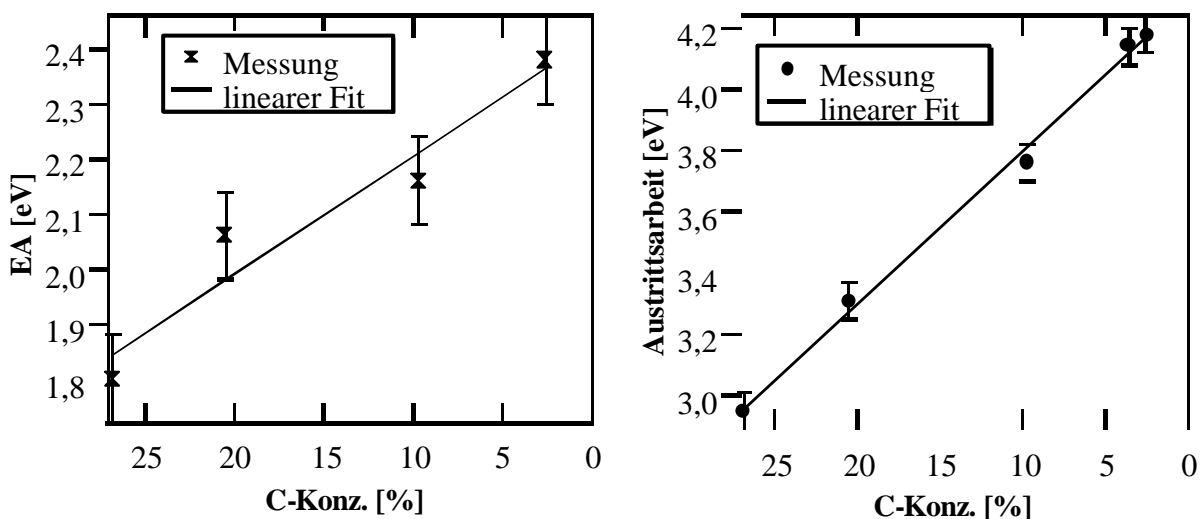


Abb. 7.7: Zusammenhang der Kohlenstoffkonzentration an der AlN Oberfläche mit der resultierenden Austrittsarbeit und Elektronenaffinität nach Erhitzen der Probe.

Wie bereits erwähnt, ist bei einem weiteren nitridischen III-V Halbleiter, dem kubischen Bor-nitrid eine negative Elektronenaffinität beobachtet worden [73]. K. P. Loh [93] benutzte zur Reinigung von BN – Schichten ein Wasserstoffplasma. Dieses Verfahren wurde im Rahmen dieser Arbeit auch auf verschiedene Ex-Situ AlN Proben angewandt.

7.1.5 Wasserstoffplasmabehandlung

* Unter der Voraussetzung, dass auch bei dieser Oberfläche gilt: $E_{\text{Bandlücke}} = 6,2 \text{ eV}$

Als weiterer Versuch, die Oberfläche der Ex-Situ Schichten wieder herzustellen, wurden die Proben in einer Mikrowellenanlage [94] bei einer Leistung von 600 W, einem Druck von 40 mbar, einer Temperatur von 640°C und einem 100 sccm H_2 Fluss einem Wasserstoffplasma ausgesetzt. Diese Apparatur wurde ursprünglich zur Herstellung von Diamantschichten im Labor benutzt und ist an die Photoelektronenspektroskopieanalysekammer gekoppelt, sodass die wasserstoffbehandelten Proben ohne das Vakuum zu brechen, analysiert werden konnten.

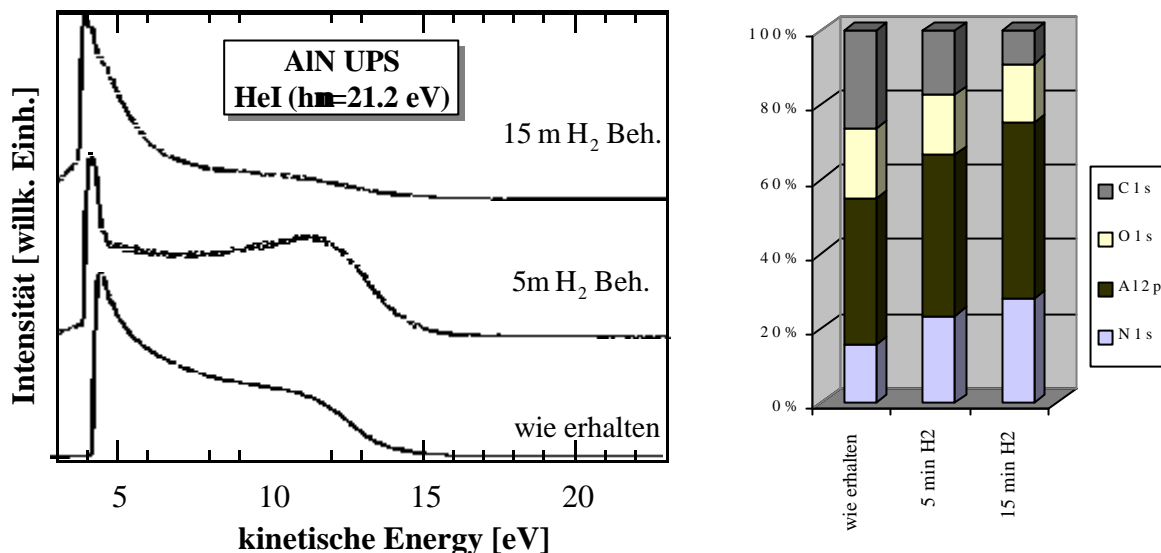


Abb. 7.8: HeI Valenzbandspektren einer im Wasserstoffplasma behandelten AlN Probe und Darstellung der Konzentrationsverhältnisse an der Oberfläche (rechts)

In der Abb. 7.8 sind rechts die unterschiedlichen Anteile der an der Oberfläche mittels XPS ermittelten Elemente vor der Behandlung im Wasserstoffplasma und jeweils nach 5 und 15 Minuten im Mikrowellenplasma graphisch aufgetragen. Das Wasserstoffplasma bewirkt eine Reduktion des Kohlenstoffanteils von über 26% auf unter 9% nach 15 Minuten. Der Sauerstoffanteil sinkt unwesentlich. Es ist davon auszugehen, dass Wasserstoff an der Probenoberfläche gebunden wird; Wasserstoff kann aufgrund des sehr geringen Wirkungsquerschnittes allerdings mittels Photoelektronenspektroskopie nicht detektiert werden. Neben dem Reinigungseffekt des Plasmas (Abb. 7.2 & 7.8) ist die Ablagerung von Wasserstoff an der Oberfläche von AlN an sich für das Verhalten bezüglich der Elektronenaffinität interessant. Bei Diamant wird durch solch ein H_2 Plasma und dem durch den Wasserstoff resultierenden Oberflächendipol der unrekonstruierten Diamantoberfläche eine effektive NEA hervorgerufen (siehe z.B. [72]). In Abb. 7.8 sind links die Valenzbandspektren einer im Wasserstoffplasma behandelten AlN Probe aufgetragen. Deutlich ist die Verringerung der Austrittsarbeit zu beobachten, sie sinkt im ersten Schritt um 0,8 eV danach noch um 0,1 eV. Wie wir im letzten Abschnitt sehen konnten, war die Reduktion vom Kohlenstoff beim Heizen der Probe mit einem Anstieg der Austrittsarbeit verbunden. In diesem Fall beobachten wir den umgekehrten Trend. Im Zusammenhang mit den Rumpfniveauspektren wird klar, dass das Wasserstoffplasma eine nach unten gerichtete Bandverbiegung an der Oberfläche verursacht. Es liegt nahe, dass auch hier – wie im Fall des Diamanten – der Wasserstoff an der Oberfläche einen Dipol bildet, der den Elektronenaustritt aus der Oberfläche erleichtert.

Auffällig ist auch die ausgeprägte Kante des Spektrums der „5 Minuten Probe“ bei etwa 4,6 eV. Solch ein abrupter Übergang des Sekundärelektronenspektrums wird oft als Indiz für

einen Peak angesehen, der durch negative Elektronenaffinität hervorgerufen wird. Allerdings ergibt die Auswertung der Valenzbandbreite Werte weit im Bereich der positiven Elektronenaffinität. Durch die Mikrowellenplasmabehandlung wird die Elektronenaffinität um ein ganzes Elektronenvolt vermindert, liegt allerdings noch immer bei 1,8 eV. Die EA ändert sich mit längeren Plasmabehandlungen nicht weiter, während die Austrittsarbeit noch leicht zurückgeht.

7.1.6 Zusammenfassung der Untersuchung an den Ex-Situ Schichten

Es wurden an von Philips hergestellten Aluminiumnitridschichten Untersuchungen mittels Photoelektronenspektroskopie vorgenommen. Das Ziel war die Herstellung einer Schicht mit negativer Elektronenaffinität. Tatsächlich konnte keine saubere Aluminiumnitridschicht untersucht werden. Sämtliche Schichten wiesen größere Mengen an Kohlenstoff – und Sauerstoffverunreinigungen auf. Die Ermittlung einer Elektronenaffinität ist aufgrund der Unkenntnis der Bandlücke dieser verunreinigten Schichten alleine mit direkter Photoelektronenspektroskopie nicht möglich. Die spektralen Valenzbandbreiten sind jedoch so schmal, dass für eine NEA selbst bei den saubersten Oberflächen eine Bandlücke von mindestens 7,6 eV hätte vorliegen müssen. Daher kann davon ausgegangen werden, dass alle untersuchten ex-situ Schichten positive Elektronenaffinitäten aufweisen. Die Proben wurden zu Reinigungszwecken mit Argonionen geätzt, auf 1000°C geheizt und in einem Wasserstoffplasma behandelt. Die daraus resultierten Elektronenaffinitäten sind in Abb. 7.9 unter der Annahme einer Bandlücke von 6,2 eV, dargestellt. Sowohl die Behandlung im Mikrowellenplasma als auch das Argonsputtern führten zu einer Reduktion der Elektronenaffinität, während der Heizprozess einen Anstieg der positiven EA zur Folge hatte.

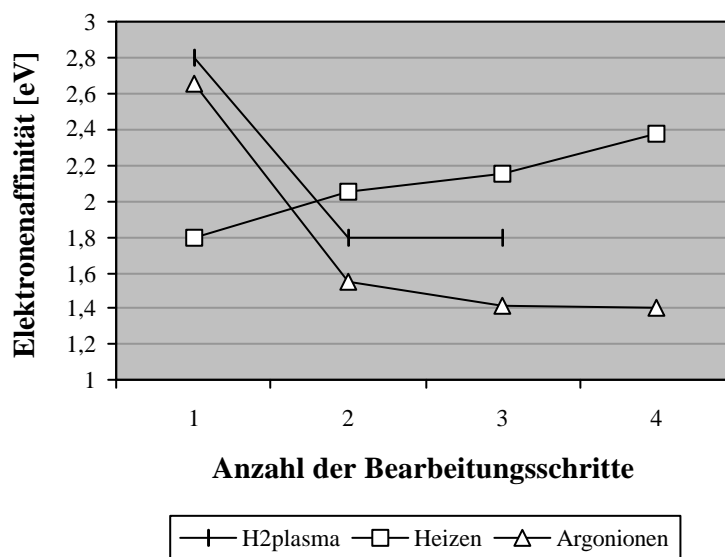


Abb. 7.9: Entwicklung der Elektronenaffinität durch die oben beschriebenen Reinigungsverfahren. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden drei Sputterschritte (Reihe Argonionen) zwischen Punkt 3 und 4 weggelassen.

Es ist des Weiteren untersucht worden, ob die Deposition von Natrium eine genügend hohe EA-Senkung zur Folge hat, um in den Bereich der negativen Elektronenaffinität zu gelangen. Dass Alkalimetalle an der Oberfläche die Austrittsarbeit senken und eine NEA induzieren können ist spätestens seit der Herstellung einer NEA durch die Bedeckung von Galliumphosphat mit Cäsium bekannt. [71] Im Fall der Ex-Situ AlN Schichten führte das Aufbringen von

Na zu einer Absenkung der Elektronenaffinität um 1,2 eV (nicht gezeigt), allerdings nicht zu negativen Werten.

Diese Versuche mit Natrium zeigen ebenso wie die deutlich unterschiedlichen Austrittsarbeiten der Oberflächen der Ex-Situ Schichten mit variierendem Kohlenstoffgehalt (Abb. 7.6), dass eine starke Sensitivität der elektronischen Eigenschaften von AlN in Abhängigkeit von Adsorbaten vorliegt. Gerade weil die Elektronenaffinität dieses Materials stark von den Oberflächeneigenschaften abhängt, ist die Erzeugung einer reinen AlN Oberfläche eine zwingende Voraussetzung für zuverlässige Aussagen über die Existenz einer negativen Elektronenaffinität.

Die Reinheit der Schicht, wie sie mittels RBS Messungen für tieferliegende Schichten ermittelt wurde, konnte mit keiner der Reinigungsmethoden hergestellt werden. Alle drei vorgestellten Methoden eignen sich gut zur effektiven Erniedrigung des Kohlenstoffanteils an der Oberfläche. Nur die Zerstäubung der Oberfläche mittels Argonionen war dagegen geeignet, den Sauerstoffanteil zumindest teilweise zu reduzieren. Es muss allerdings festgestellt werden, dass offenbar keine Methode eine reine Aluminiumnitridoberfläche hervorbringen konnte. Eine Reinigung einer einmal an Luft deponierten AlN Schicht ist demnach nicht möglich. Dies deckt sich mit Beobachtungen in der aktuellen Literatur. So haben S. W. King und Mitarbeiter [90] mit verschiedensten nasschemischen Verfahren (AlN in z.B. HCL, HF, und NH_4OH) ebenfalls keine zufriedenstellende Reinigung erzielen können.

7.2 In-Situ Schichten

Aufgrund der großen Reaktivität des Aluminiumnitrids insbesondere bezüglich Sauerstoffverunreinigungen war es nicht möglich, reines AlN im Hochvakuum herzustellen. Die folgenden Experimente wurden daher im Ultrahochvakuum vorgenommen. Diese Schichten hatten vom Zeitpunkt der Entstehung bis zur Untersuchung mittels Photoelektronenspektroskopie das Ultrahochvakuum nicht verlassen und werden daher als „In-Situ“ Schichten bezeichnet. Nur durch die Herstellung und Untersuchung unter saubersten Bedingungen ist zu klären, ob sich eine negative Elektronenaffinität überhaupt bei AlN ausbilden kann, unter welchen Bedingungen dies möglich ist und welche Bedingungen eine NEA wieder verschwinden lassen.

Um den direkten Vergleich mit den Ex-Situ Schichten zu erleichtern, sind zunächst die Ergebnisse der PES beschrieben. Untersuchungen der Topographie und Kristallinität folgen in den Strukturkapiteln 7.2.9 (XRD) und 7.2.10 (REM). Es stört den inhaltlichen Zusammenhang nicht und bleibt dem Leser überlassen, sich über die kristallographische Struktur der Schichten vor der Beschreibung der elektronischen Struktur zu informieren.

7.2.1 Herstellung der In-Situ Schichten

Die in diesem Kapitel vorgestellten AlN Schichten sind in der in Abb. 2.4 skizzierten an die PES-Analysekammer angeschlossenen Präparationskammer mittels Magnetronspütern entstanden. Der Basisdruck in der gesamten Apparatur wurde dabei so gering wie möglich gehalten, sehr oft unterhalb von $1 \cdot 10^{-11}$ mbar, bei allen hier vorgestellten Schichten betrug er weniger als $4 \cdot 10^{-10}$ mbar.

Die Abscheidemethode der AlN - Schichten mittels Hf - Magnetronspütern ist in Kap.2.1.2 beschrieben; die Aluminiumnitridschichten wurden mit einem 30 mm Aluminiumtarget der Reinheit 99,999 bei einer Sputterleistung von 35 W, einem Target Substratabstand von etwa 6 cm bei Gasflüssen von 40 sccm Stickstoff und 20 sccm Argon und Substrattemperaturen von Raumtemperatur bis zu 920°C abgeschieden.

In den ersten Veröffentlichungen bezüglich einer negativen Elektronenaffinität von AlN von Benjamin und Mitarbeitern [63] berichten diese von einem epitaktischen Wachstum des AlN auf $\alpha(6H)\text{-SiC}(0001)$ Substraten, resultierend aus der >99%igen Übereinstimmung der Gitterkonstanten von Substrat und Wurzit-AlN. 6H-SiC ist allerdings ein sehr teures Substratmaterial, reines Silizium ist weitaus besser verfügbar. Zudem berichten unterschiedliche Arbeitsgruppen von epitaktischem Wachstum von Aluminiumnitrid auf Si(111) mittels verschiedener Herstellungsmethoden, wie PECVD [95], Magnetronspütern [96] oder Molekularstrahlepitaxie [97]. Das beobachtete epitaktische Wachstum bei Abscheidetemperaturen oberhalb 500°C wird dabei durch ein 5:4 Koinzidenzwachstum erklärt [97,98]. Aufgrund dieser Beobachtungen wurden in den folgenden Untersuchungen ebenfalls Si(111) – Substrate benutzt. Die Substrate wurden vor der Beladung in die Abscheidekammer mehrere Minuten in verdünnter Flusssäure geätzt, anschliessend mit destilliertem Wasser gespült und unter reinem Stickstoff getrocknet.

Die Leitfähigkeit des benutzten Siliziums verhinderte –genügend dünn abgeschiedene AlN-Filme vorausgesetzt- Aufladungen in den PES Experimenten. Um die Qualität der folgenden Messungen zu unterstreichen, soll an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen werden, dass bei allen PES – Messungen der „in – situ“ Proben diese auf eventuelle Aufladungseffekte untersucht wurden und nur Spektren ohne Aufladung abgebildet und diskutiert werden.

7.2.2 Die elektronische Struktur von Aluminiumnitrid

In Abb. 7.10 ist zunächst die Energiebandstruktur einer theoretische Bandstrukturrechnung von AlN von Loughin und Mitarbeitern [100] sowie die resultierende Zustandsdichte der besetzten und unbesetzten Zustände aufgetragen.

Die angegebenen Impulsraumrichtungen sind der skizzierten Brillouinzone zu entnehmen. Der Berechnung zufolge hat AlN eine direkte Bandlücke im Zentrum der Brillouinzone am Γ Punkt. Die Breite der Bandlücke (E_G) beträgt 4,5 eV, was niedriger als der experimentelle Wert ist. Dies ist kein Widerspruch, Lokale-Dichte-Approximationen (LDA) ergeben üblicherweise kleinere Bandlücken als experimentell beobachtet (siehe auch [99]).

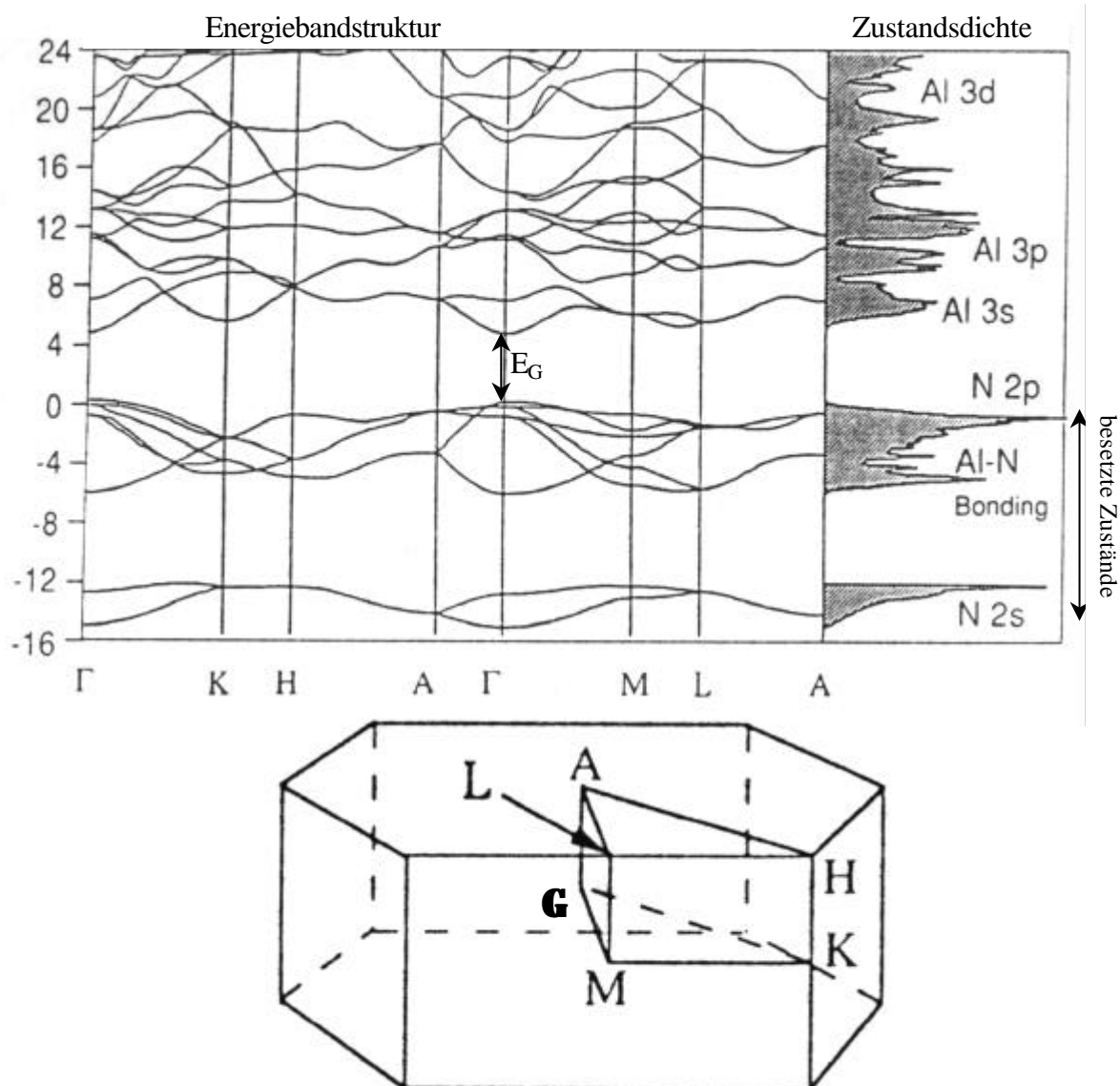


Abb. 7.10: Energiebandstruktur (oben links) und resultierende Zustandsdichte (oben rechts) von Wurzit-AlN nach Berechnungen von [100]. Die angegebenen k-Raum Richtungen sind in der Brillouinzone dargestellt (unten).

Die errechnete Bandstruktur soll als Vergleich zu den gemessenen und folgend dargestellten Valenzbändern der hier abgeschiedenen AlN-Schichten dienen.

Um die Frage einer möglichen NEA bei reinem AlN zu klären, wurde eine Aluminiumnitridschicht unter saubersten Bedingungen (messbare Verunreinigungen liegen nach Auswertung der Rumpfniveauspektren unter 1%) wie in Kap.7.2.1 beschrieben bei einer Substrattemperatur von 360°C abgeschieden. Der Einfluss der Substrattemperatur wird in Kap.7.2.4 näher erläutert werden und soll hier zunächst nicht im Vordergrund stehen. Die Qualität dieser AlN Schichten ist am besten durch den direkten Vergleich mit einer „Ex-Situ“ Schicht zu visualisieren (Abb. 7.11). Die „in – situ“ Schicht zeigt nur Al- und N- Strukturen.

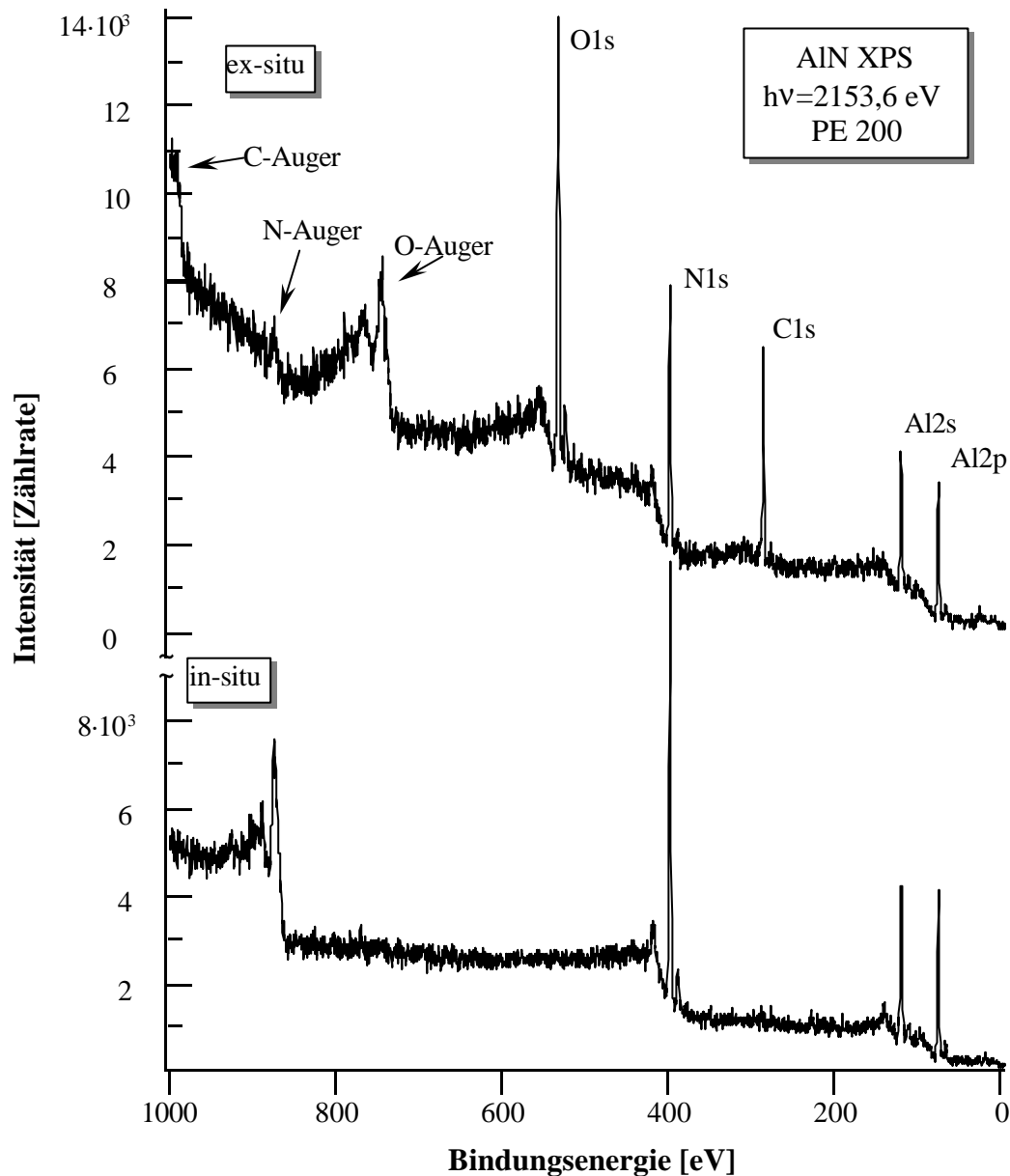


Abb. 7.11: Rumpfniveaübersichtsspektren einer „ex – situ“ und einer „in – situ“ AlN Probe.

Abb. 7.12 zeigt das Valenzbandspektrum der „in – situ“ Probe. Die Anregung erfolgte mit monochromatisierter Röntgenstrahlung (MXPS) und den beiden Hauptlinien der Heliumanregung (HeI und HeII) mit den angegebenen Energien. Wie schon bei den „Ex-Situ“-Schichten beschrieben, erfolgte die Messung des HeI – Spektrums unter einer negativen Probenhalterspannung von -5 V , um die Analysatoraustrittsarbeit zu überwinden.

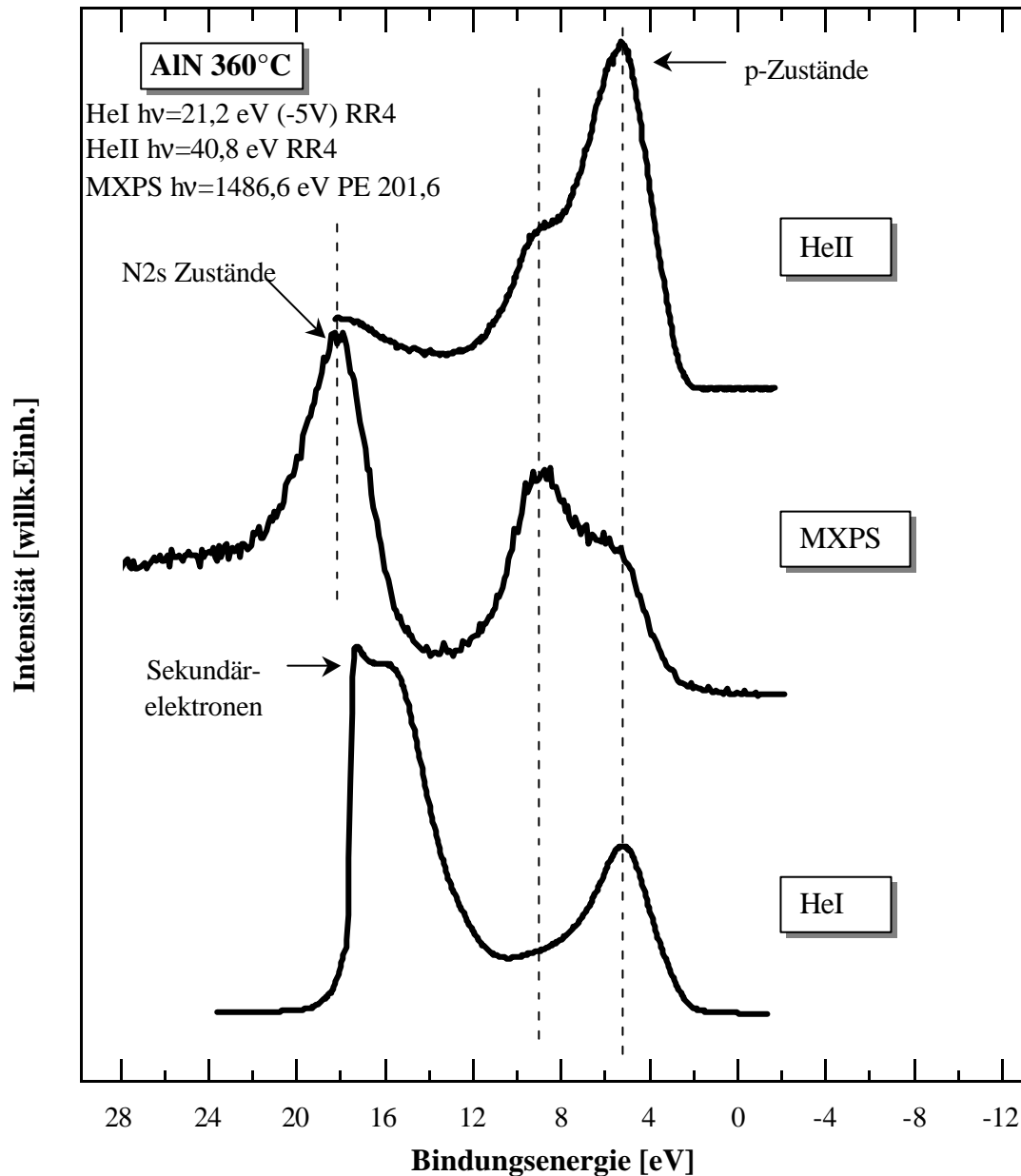


Abb. 7.12: Messung des Valenzbandes einer bei 360°C abgeschiedenen In-Situ UHV – AlN – Schicht mit unterschiedlichen Anregungsenergien. Das HeI Spektrum wurde mit einer Vorspannung von -5V gemessen .

Die drei Peaks im MXPS Valenzbandspektrum lassen sich gut mit den theoretischen Ergebnissen der Abb. 7.10 korrelieren. Der bei allen Anregungsenergien beobachtbare Peak bei einer Bindungsenergie von $5,1\text{ eV}$ ist den Stickstoff $2p$ Zuständen zuzuordnen. Der im HeII und MXPS beobachtbare Peak, der nach [100] aus Al-N Bindungszuständen resultiert, liegt bei etwa $9,0\text{ eV}$. Die Zustände am hochenergetischen Rand des MXPS – Spektrums bei $18,1\text{ eV}$ rühren von $\text{N}2s$ Elektronen her. Diese sind beim MXPS Spektrum im Gegensatz zum HeI Spektrum zu beobachten, da zum einen der kinetisch niederenergetische Rand der Spektren,

der von Sekundärelektronen dominiert wird, bei der MXPS Anregungsenergie von 1486,6 eV das Valenzband nicht überlagert. Der linke Rand des HeI Spektrums wird dagegen von Sekundärelektronen dominiert.

Zum anderen ist das Hervortreten von Strukturen auch eine Funktion der Anregungsquerschnitte. So lassen sich die auffälligen relativen Unterschiede der Peaks in Abhängigkeit von der Anregungsenergie erklären. Die Peaks am bindungsenergetisch niedrigen Rand der Spektren sind im Vergleich zu den Peaks bei 9,0 eV in den Heliumspektren deutlich intensiver, im Gegensatz zum MXPS Spektrum. Nach Berechnungen von Yeh und Lindau [101] ergeben sich je nach Anregungsenergie unterschiedliche Wirkungsquerschnitte der Photoionisation im Photoelektronenspektroskopieexperiment.

So ist das Verhältnis der N2s zu N2p Ionisationswirkungsquerschnitte bei HeII Anregung etwa 1:4, bei AlK α Anregung etwa 15:1 [101]. Das heisst, dass im HeII Spektrum besonders deutlich die p-Elektronen zuzuordnenden Peaks hervortreten, während im MXPS Spektrum die durch s-Elektronen hervorgerufenen Strukturen stärker betont sind. Die in Abb. 7.12 dargestellten Messergebnisse bestätigen demnach sehr gut die theoretischen Ergebnisse aus den Bandstrukturechnungen von Loughin [100] (siehe Abb. 7.10).

7.2.3 Negative Elektronenaffinität bei reinem Aluminiumnitrid ?!

Die Elektronenaffinität dieser AlN-Schicht wurde gemäß Gleichungen (6.1) & (6.2) über die Breite des Valenzbandes ermittelt (siehe auch Abb. 6.2).

Die im HeI Spektrum sichtbare Valenzbandbreite (Abb. 7.12) beträgt $15,0 \pm 0,1$ eV. Demnach liegt bei dieser Probe eine Negative Elektronenaffinität vor!

Die geringe Ausprägung des AlN - NEA – Peaks im Vergleich zu bekannten UPS-Spektren anderer NEA-Materialien (H-temierter Diamant [76], siehe Abb. 6.1 oder Si/Cs/O Schichten, Ref. [102]) mag verwundern, diese Beobachtung deckt sich jedoch mit UPS-Valenzbandstrukturen von AlN anderer Arbeitsgruppen [63].

Die Frage nach der negativen Elektronenaffinität bedarf der näheren Betrachtung und Diskussion. Einen zentralen Punkt dieser Diskussion stellt die Position des Valenzbandmaximums (VBM), also der rechte Rand der Spektren in Abb. 7.12, dar.

Das hier gemessene VBM des HeI-Spektrums liegt bei 2,2 eV, das des MXPS-Spektrums um 0,4 eV weiter links bei 2,6 eV. Wu und Kahn ([66], [67]) beobachten in diesem Zusammenhang sogar eine Differenz von 1,1 eV zwischen AlK α und ZrM ζ ($h\nu = 151,4$ eV) Spektren. Sie führen diesen Unterschied auf die unterschiedlichen Oberflächensensitivitäten unter verschiedenen Anregungsenergien zurück.

Wu und Kahn berichten, dass bei der Untersuchung von AlN mit Hilfe von AlK α Strahlung Zustände im MXPS Spektrum aufgrund der größeren Volumenempfindlichkeit nicht zu detektieren sind, die Oberflächenzuständen zuzuordnen seien. Diese rührten von nicht abgesättigten Aluminium – freien Bindungen (dangling bonds) an der Probenoberfläche her. Folglich müsste auch das HeI VBM entsprechend zu höheren Bindungsenergien korrigiert werden, die Elektronenaffinität wäre dann positiv.

Zwar kann durch die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse die Existenz von Oberflächenzuständen bei AlN weder bestätigt noch vollends entkräftet werden, doch gibt es Anhaltspunkte, die gegen obige Schlussfolgerungen sprechen.

In Kap. 3.2 ist die mittlere freie Weglänge in Abhängigkeit von der PES-Anregungsenergie beschrieben. Der Vergleich zwischen den hier benutzten Anregungsenergien in Abb. 3.3 zeigt, dass die oberflächensensitivste Methode die Anregung mit HeII Strahlung ist. Das in

Abb. 7.12 dargestellte VBM dieser Aluminiumnitridschicht zeigt im HeI Spektrum ein Valenzbandmaximum bei 2,3 eV. Dieser Wert, der aufgrund der steil abfallenden Kante des Spektrums sehr genau zu ermitteln ist, liegt zwischen den Werten der Valenzbandmaxima bei AlK α und HeI Anregung, was zumindest gegen den Trend einer Unterdrückung von Oberflächenzuständen in Abhängigkeit von der Anregungsenergie spricht.

Die im vorhergegangenen Unterkapitel angesprochene unterschiedliche Ionisationswahrscheinlichkeit von p- und s-Elektronen bei unterschiedlichem $h\nu$ wäre dagegen eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Lagen der Valenzbandmaxima [101]. Die p-Zustände im He Spektrum werden deutlich stärker betont als im AlK α Spektrum, weshalb auch die HeI Kante zur Bestimmung der Elektronenaffinität herangezogen werden müsste. Hier wird folgend davon ausgegangen, dass der rechte Rand der HeI Spektren nicht von Oberflächenzuständen bestimmt und folglich in diesem Fall eine negative Elektronenaffinität vorliegt.

Da die Ausbildung einer negativen Elektronenaffinität das zentrale Thema dieses Teils dieser Arbeit ist, wird die Möglichkeit der Ausbildung von Oberflächenzuständen auch in weiteren Kapiteln Bestandteil der Diskussion sein.

Zunächst soll jedoch der Einfluss der Abscheidetemperatur auf die Elektronenaffinität untersucht werden, eben besprochene Probe ist bei 360°C Substrattemperatur abgeschieden worden. Für eine eventuelle industrielle Anwendung ist es aus Zeit-, Investitions- und besonders aus Gründen des Schutzes des Bauteils von Interesse, Beschichtungen bei Temperaturen, die möglichst nahe an der Raumtemperatur liegen, abscheiden zu können.

7.2.4 Die Elektronenaffinität in Abhängigkeit von der Abscheidetemperatur

Die In-Situ hergestellten Aluminiumnitridschichten wurden bei Substrattemperaturen von Raumtemperatur bis zu 920°C abgeschieden. Die so entstandenen Proben wurden nach jeweiliger Abkühlung auf Umgebungstemperatur elektronenspektroskopisch untersucht. Die Rumpfniveauspektren dieser AlN - Schichten zeigten, dass messbare Verunreinigungen der AlN - Schichten im Bereich von maximal einem Prozent lagen und die Schichten an der Oberfläche nahezu stöchiometrisch aufgebaut waren. Das N:Al Verhältnis betrug bei allen Proben 50%:50% ($\pm 2\%$), was einen großen Unterschied zu den mit Sauerstoff und Kohlenstoff verunreinigten Ex-Situ Schichten darstellt, welche ein typisches Verhältnis von 1:2 an der Oberfläche aufwiesen (vgl. mit Abb. 7.1). Die Valenzbandspektren (Abb. 7.12) zeigen, dass ab einer Temperatur von 120°C Aluminiumnitridschichten mit negativer Elektronenaffinität mittels PECVD-Abscheidung im Ultrahochvakuum hergestellt werden können.

Die gemessene Valenzbandbreite der geheizten Proben beträgt 15 eV, auch hier mit einer Unsicherheit von maximal 0,1 eV. Die bei Umgebungstemperatur hergestellten AlN Schichten zeigen im HeI Spektrum maximal Valenzbandbreiten von 14,5 eV. Die Abscheidung auf nicht geheizten Substraten führt zu einer - gegenüber den Ex-Situ Schichten deutlich verringerten - positiven Elektronenaffinität von $0,5 \pm 0,1$ eV.

Die NEA Spektren zeigen alle den prinzipiell gleichen unstrukturierten Verlauf mit dem wenig ausgeprägten NEA Peak am niederkinetischen Rand des Spektrums und den durch p-Elektronen dominierten Peak, dessen Maximum relativ zum NEA Peak um 12,3 eV bei höheren kinetischen Energien liegt.

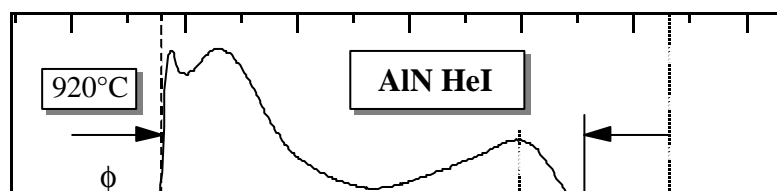


Abb. 7.13: UPS Spektren von AlN Schichten die bei den angegebenen Substrattemperaturen abgeschieden wurden. Zur Orientierung sind die jeweiligen spektralen Valenzbandmaxima hervorgehoben. Alle dargestellten Spektren wurden zur Überwindung der Analysatoraustrittsarbeit mit einer Substratvorspannung von -5 V gemessen.

Die Fermienergie (E_F) an der Oberfläche der bei 920°C abgeschiedenen Schicht liegt $3,2\text{ eV}$ oberhalb des Valenzbandmaximums und somit nahe an der Mitte der durch die Pfeile angezeigten Bandlücke von $6,2\text{ eV}$. Mit sinkender Substrattemperatur verschieben sich die Spektren um $1,1\text{ eV}$ zu höheren kinetischen Energien, die Austrittsarbeit ϕ wächst, die Valenzbandmaxima (durchgezogene Linien) werden –mit Ausnahme der Raumtemperaturschicht– zunehmend in Richtung höherer kinetischer Energie verschoben. Die Verschiebung der Valenzbandkante (nahe E_F) wird durch die Position der $\text{N}2\text{p}$ Peaks, deren Lage zuverlässiger zu ermitteln ist (gepunktete Linien) bestätigt. Eine mögliche Erklärung dieser temperaturbedingten Verschiebung wäre eine mit wachsender Abscheidetemperatur zunehmende Menge an Fremdatomen, die zu einer leichten p-Dotierung führen könnten. Ebenfalls könnte eine unterschiedlich hohe Dichte an Defektzuständen, die bei höher temperierten Proben als geringer zu erwarten ist, zu einer unterschiedlichen Position des Fermi-niveaus in der Bandlücke führen. Die relative Veränderung der Lage des Fermi-niveaus in der Bandlücke sowie der Einfluss der Abscheidetemperatur auf die Elektronenaffinität ist in Abb. 7.14 graphisch dargestellt. Eine Valenzbandbreite (VBB) von 15 eV entspricht einer NEA der AlN Oberflächen ($\chi < 0$), dies ist bei allen geheizten Proben der Fall!

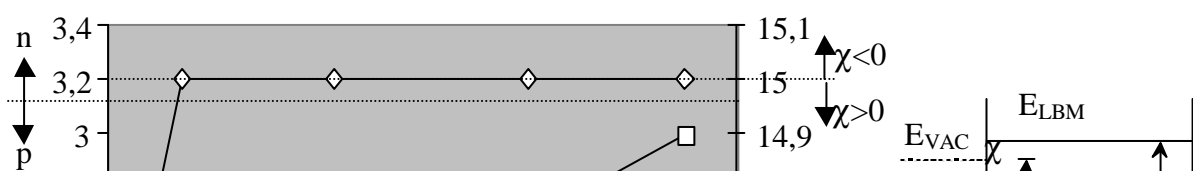


Abb. 7.14: Die gemessene Valenzbandbreite VBB und die Lage des Fermi-niveaus E_F an der Oberfläche relativ zum Valenzbandmaximum E_{VBM} bei AlN - Proben, die bei den angegebenen Substrattemperaturen abgeschieden wurden. Rechts sind die energetischen Verhältnisse (ohne tatsächliche Kenntnis der Lage des Vakuumniveaus E_V) schematisch für die Oberfläche der 920° - Schicht aufgetragen (Φ = Austrittsarbeit, E_{LBM} = Leitungsbandminimum, χ = $E_{LBM} - E_{VAC}$ = Elektronenaffinität).

Um die Temperatureffekte zu klären und die Möglichkeit einer Bandverbiegung an der Oberfläche zu untersuchen, sind im folgenden die Rumpfniveauspektren obiger Proben aufgetragen.

7.2.5 Rumpfniveauspektroskopie von AlN

Wie erwähnt, sind die einzigen erkennbaren Strukturen im XPS-Spektrum der In-Situ AlN Schichten, jene, die durch Anregung von Stickstoff oder Aluminiumzuständen herrühren. In der Darstellung der Al2p und N1s Spektren (

Abb. 7.15) sind Zerlegungen der Rumpfniveauspektren mit Doniach-Šunjić Funktionen mit aufgetragen (Zur Beschreibung des Fitverfahrens siehe Kap. 5.2.8). Die Al2p Spektren müssen aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung als Dubletts gefittet werden. Die Al2p_{1/2} und Al2p_{3/2} Anteile haben jeweils eine Spin-Bahn-Aufspaltung von $\Delta E = 0,40$ eV mit einem Intensitätsverhältnis von $(I_{p_{1/2}})/(I_{p_{3/2}}) = 0,59$ [8]. Die Gaussbreite der Fitkurven der Al-N - Bindungen zuzuordnenden Peaks beträgt sowohl beim N1s als auch bei den Al2p Peaks etwa 1,2eV, die Lorentzbreite 0,4eV, ohne Asymmetrie ($\alpha = 0$). Die sehr geringe Abweichung des Fitergebnisses von der Messung zeigt, dass sich die Al2p- Spektren aller Temperaturen gut ohne zusätzliche Komponenten fitten lassen. Zusammen mit der stöchiometrischen Zusammensetzung bestätigt dies die in Hinblick auf Kontaminationen exzellente Qualität der Schichten. Der Vergleich mit dem Spektrum einer Aluminiumoberfläche zeigt, dass keine Anteile von nicht mit Stickstoff reagierten Aluminiumclustern vorhanden sind.

Die N1s Spektren sind dagegen nicht mit einer Komponente fitbar. Relativ zur Hauptkomponente ist bei allen Proben eine um ~1,8 eV zu größeren Bindungsenergien verschobene Komponente zur Anpassung nötig. Diese Komponente macht bis zu 15 % der Peakfläche des N1s-Spektrums aus. Eine derart starke Komponente kann aufgrund der nicht oberhalb von 1% messbaren Verunreinigungen der Schicht nicht von chemischen Verschiebungen von N-O oder C-N Bindungen verursacht worden sein.

Eine mögliche Erklärung wären N-H Verbindungen, N1s Rumpfniveauspektren von NH_3 liegen bei Bindungsenergien von 398,7 eV bis 399,6 eV [103], was genau im Bereich dieser N1s- „Schulter“ liegt. Wasserstoff liegt in jedem Vakuumsystem vor und ist mittels Photoelektronenspektroskopie nicht direkt zu detektieren. Dennoch ist es erstaunlich, dass selbst bei der Schicht, die bei 920°C Substrattemperatur abgeschieden wurde, solch ein großer Anteil zu beobachten ist. Eventuell handelt es sich auch um einen Anteil von Stickstoffatomen, die eine veränderte Ladungsumgebung durch eine veränderte Dichte an Oberflächenladungen sehen und eine Verschiebung der Rumpfniveauenergien verursachen („surface core level shift“). Auf dieses Phänomen wird noch in den folgenden Kapiteln, in denen die Veränderung der AlN - Oberfläche durch Wasserstoff und Sauerstoff diskutiert wird, eingegangen.

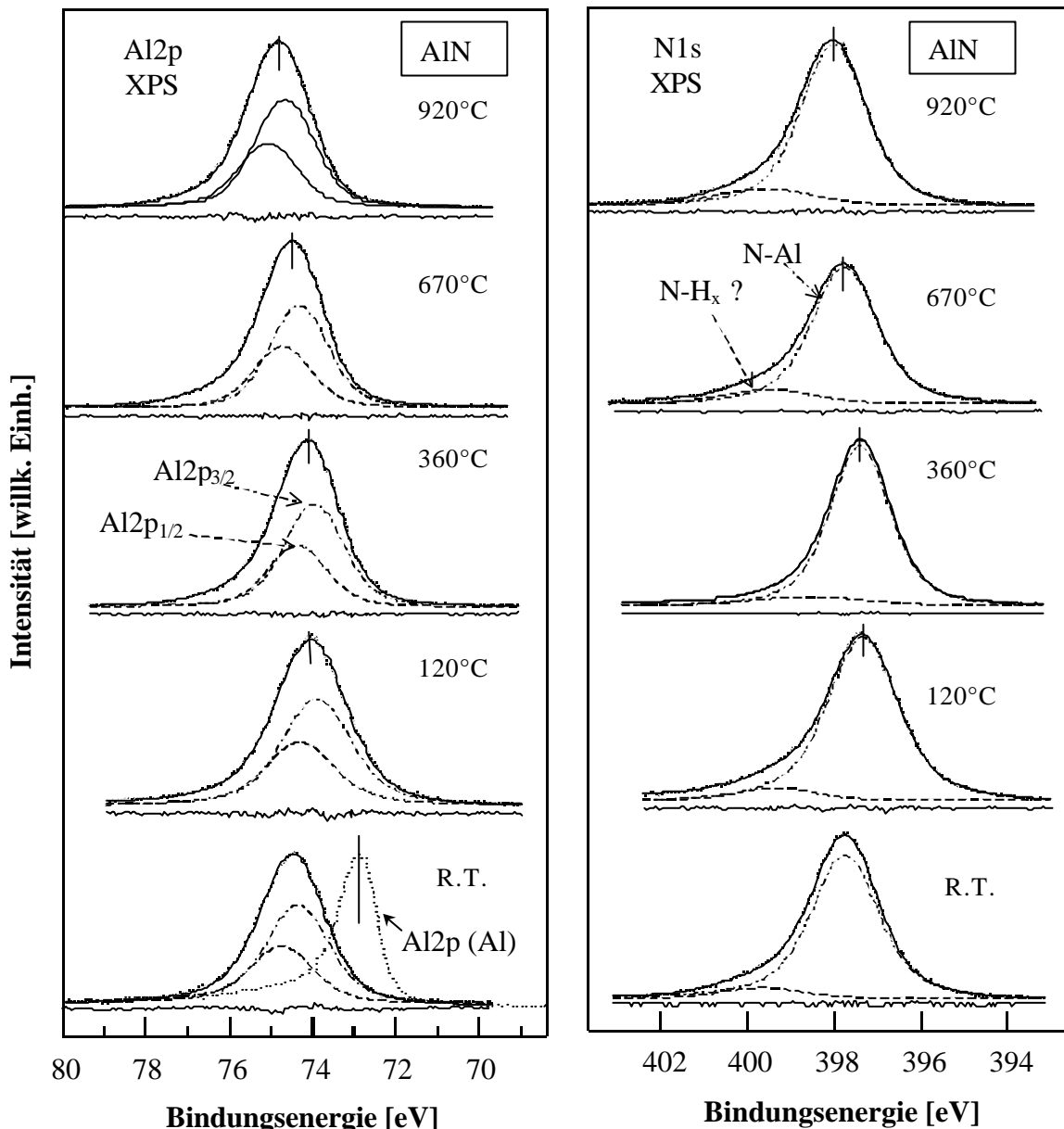


Abb. 7.15: Rumpfniveauspektren der in Abb. 7.13 dargestellten AlN Schichten. Zusätzlich sind die Fitergebnisse (gestrichelt) aufgetragen, sowie die Abweichungen von den Messdaten.

Die bei den Valenzbandspektren zu beobachtende Verschiebung der Valenzbandmaxima (Abb. 7.13) ist auch in den Rumpfniveauspektren (

Abb. 7.15) zu beobachten. Es ist sowohl bei den N1s als auch bei den Al2p Spektren eine sehr gute Übereinstimmung mit der relativen Verschiebung der Valenzbandkante der HeI Spektren zu beobachten. Die gleichmässige Verschiebung aller Spektren lässt auf eine Bandverbiegung schliessen, die sich bei den unterschiedlichen Abscheidetemperaturen unterschiedlich stark ausbildet. Relativ zu den Positionen der Peakmaxima der N1s und Al2p Spektren sowie des Valenzbandmaximums der 120°C Probe (= 0 eV) sind die jeweiligen Shifts in Abb. 7.16 dargestellt. Der Unterschied der Bandverbiegung zwischen der 120°C und der 920°C Schicht beträgt 0,8eV.

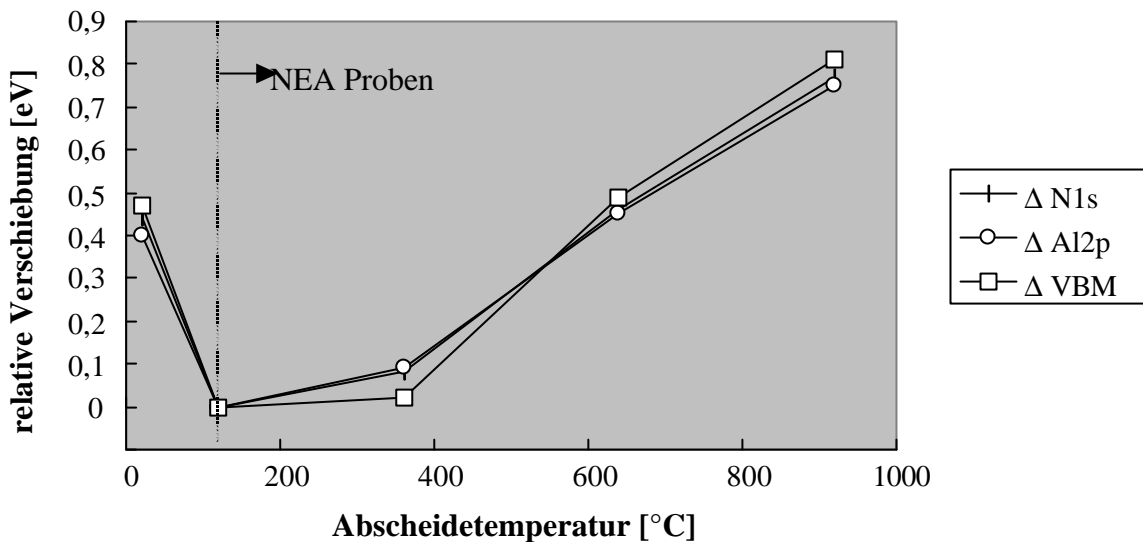


Abb. 7.16: Verschiebung des Valenzbandmaximums relativ zu E_F sowie der N1s und Al2p Rumpfniveaus der Aluminiumnitridoberflächen bei Abscheidung bei Raumtemperatur bis zu 920°C relativ zur 120°C Probe (in Bindungsenergie).

Aufgrund dieser Verschiebungen werden im allgemeinen nicht die Rumpfniveaupositionen relativ zu E_F , sondern die Position relativ zum Valenzbandmaximum angegeben. In Tabelle 7.1 sind die Werte für die Differenz in Bindungsenergie zwischen dem Al2p Rumpfniveau (Peakmaximum) und dem Valenzbandmaximum von AlN verschiedener Autoren aufgeführt.

Autoren	Herstellungsmethode	Al2p-VBM
Bermudez und Mitarbeiter (Ref. [65])	In-Situ MOCVD	71,9±0,2 eV
diese Arbeit	In-Situ – Sputterschichten	71,8±0,2 eV
King und Mitarbeiter (Ref [104])	In-Situ GS-MBE	71,4±0,2
Wu und Kahn (Ref. [66])	Ex-Situ N ₂ Ionenbeschuss+tempern	70,8±0,3 eV
Waldrop und Grant (Ref. [105])	In-Situ GS-MBE	70,6±0,07eV
Martin und Mitarbeiter (Ref. [106])	ECR-MBE plasma	70,44±0,04 eV

Tabelle 7.1: (Al2p –VBM) Daten für AlN Schichten verschiedener Arbeitsgruppen

Der durchschnittliche „Al2p -VBM“ Wert aller für die vorliegende Arbeit hergestellter AlN Schichten liegt bei 71,8 eV. Dieser Wert liegt nahe bei dem von Bermudez am oberen Ende der relativ breit gestreuten Skala in den Veröffentlichungen. Die Ursache dieser großen Unterschiede wird von den einzelnen Autoren unterschiedlich begründet [66,104]. Wu und Kahn [66] erklären sich diese Diskrepanz durch eine – bei den Autoren der größeren „Al2p –

VBM“ Werte – durch Oberflächenzustände verfälschte Messung der Valenzbandkante bei zu großen kinetischen Energien.

King und Mitarbeiter [104] gehen dagegen von Unterschieden aus, die auf unterschiedliche Herstellungsbedingungen und Oberflächenbehandlungen zurückzuführen sind. Daraus können Stress in der Schicht, Defekte und unterschiedliche Stöchiometrien resultieren, die zu unterschiedlichen Schichteigenschaften führen. Dafür spricht, dass beispielsweise Wu und Kahn Untersuchungen an einer AlN Oberfläche einer Ex-Situ Schicht vorstellen, die längerem Stickstoffionenbeschuss im keV-Bereich ausgesetzt war. Die größeren Werte entstanden allesamt bei In-Situ – Analysen der AlN Schichten (Bermudez, King und diese Arbeit).

Sowohl King und Mitarbeiter, deren Wert von Al2p – VBM noch im Rahmen der Fehlertoleranz der in dieser Arbeit ermittelten Werte liegen, als auch Waldrop und Grant [105], die einen Wert von 70,6 eV veröffentlichten, verwenden jedoch sehr ähnliche Abscheidemethoden. Die Unterschiede in ihren Ergebnissen sind insbesondere daher erstaunlich, als dass die Werte über gleichzeitig untersuchtes GaN ($\text{Ga3d-VBM}_{\text{GaN}}$) in beiden Veröffentlichungen sehr nahe beieinander liegen. Das weitaus besser untersuchte GaN scheint eine ebensolche Diskrepanz dieser Messwerte unterschiedlicher Autoren aufgrund von unterschiedlichen Herstellungsbedingungen aufzuweisen [104].

Da wir nicht wissen, ob die Ergebnisse des Galliumnitrids auf das Aluminiumnitrid übertragbar sind, müssen wir zunächst beide Erklärungen in Betracht ziehen. Daher wird die Möglichkeit der Ausbildung von Oberflächenzuständen in den folgenden Kapiteln weiter untersucht.

An dieser Stelle soll noch einmal betont werden, dass die AlN-Proben deren Messergebnisse in dieser Arbeit vorgestellt werden, keinerlei Aufladungseffekte oder photovoltaische Effekte [107], zeigten. Damit kann die Erklärung einer durch solche Effekte verfälschte Messung zumindest in dieser vorliegenden Arbeit ausgeschlossen werden.

7.2.6 Einfluss von Sauerstoff auf die Elektronenaffinität von AlN

Die Ex-Situ Schichten aus Kap. 7.1 wiesen allesamt positive Elektronenaffinitäten größer als 1eV auf. Sie hatten gleichsam eine hohe Konzentration an Sauerstoff an der Oberfläche.

Hier soll nun untersucht werden, wie sich das Anbieten von Sauerstoff auf die elektronische Struktur und insbesondere die negative Elektronenaffinität der in-situ Schichten auswirkt.

Dazu wurden die unter möglichst sauberen Bedingungen hergestellten AlN – Schichten gezielt mit Sauerstoff in Kontakt gebracht. Molekularer Sauerstoff wurde über ein Nadelventil in die Präparationskammer mit den AlN Proben über eine definierte Zeit bei kontrolliertem Druck eingelassen. Da die Reaktivität und der Haftkoeffizient von Sauerstoff auf AlN – Oberflächen nicht bekannt ist, sind alle Angaben der Sauerstoffbeladung in molekularen Einheiten in Langmuir (L) gegeben.

Alle Proben der Temperaturserie (letztes Kapitel) wurden in gleicher Weise behandelt und von kleinen Sauerstoffdosen bis hin zu $2 \cdot 10^6$ L O_2 (entspricht 33 Minuten in einer Sauerstoffumgebung bei einem Druck von 0,1Pa) mit Sauerstoff umspült. Qualitativ sind die Ergebnisse der PES - Untersuchungen bei allen Proben dieser Serie gleich. Stellvertretend sind in Abb. 7.17 die N1s und Al2p Rumpfniveauspektren der 360°C Probe aufgetragen. Der besseren Übersicht halber sind nur vier Stationen des Sauerstoffexperimentes dargestellt. Wieder wurden bestmögliche Anpassungen durch Gauss-Lorentz Zerlegungen der Spektren vorgenommen und aufgetragen.

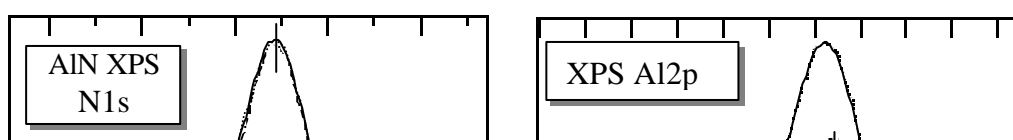


Abb. 7.17: N1s und Al2p Spektren samt Fitkurven der 360°C Schicht nach Sauerstoffbeladung. Alle Messspektren sind auf ihr Maximum genormt.

Sämtliche XPS – Peaks verschieben sich mit zunehmender Sauerstoffbelegung zu niedrigeren Bindungsenergien. Die N1s – Hauptpeaks erreichen dabei eine maximale Verschiebung um -0,3 eV, bei den Al2p Peaks liegt das oberste Spektrum aus Abb. 7.17 bei 73,75 eV und ist somit um -0,4 eV verschoben. Dieser Effekt ist in den ersten Schritten des Sauerstoffexperimentes am stärksten ausgeprägt. Eventuell ist dies durch eine durch den adsorbierten Sauerstoff verursachte Oberflächenbandverbiegung zu erklären, was aber erst nach Betrachtung der Valenzbandspektren geklärt werden kann.

Neben den absoluten Positionen ist die durch die Fitkurven visualisierte Formveränderung hervorzuheben. Bei den N1s Spektren konnte keine Verbreiterung festgestellt werden, teilweise ist sogar ein leichter prozentualer Rückgang der zu höherer Bindungsenergie verschobenen Komponente zu beobachten. Diese Beobachtung spricht gegen eine chemische Verschiebung, die N – O Verbindungen zuzuordnen wäre.

Dagegen sind die Al2p Spektren bereits ab einer geringen Sauerstoffbelegung (wenige Langmuir) nicht mehr sinnvoll ohne ein zweites Dublett in Gauss – Lorentzkurven zerlegbar. Dieses zweite Dublett liegt relativ zu dem Al – N – Bindungen zuzuordnenden Dublett um etwa 1,1 eV bei höheren Bindungsenergien. Die Position dieser Komponente bei 74,6 eV ($2 \cdot 10^6 \text{LO}_2$) bis zu 75,2 eV (30LO_2) liegt im Bereich von mittels PES untersuchten Aluminiumoxiden [108].

Die über die Fitkurven ermittelten Verhältnisse zwischen den beiden Komponenten des Al2p – Peaks stimmen bis auf etwa ein Prozent genau mit den XPS Konzentrationen überein.

Diese sind für die 360°C – AlN Probe in Abb. 7.18 aufgetragen. Besonders deutlich wird in dieser Abbildung, dass der zunehmende Sauerstoffgehalt „zu Lasten“ des Stickstoffanteils geht. Während sich der Aluminiumgehalt an der Oberfläche nur um ein Prozent verringert, wird Stickstoff durch Sauerstoff substituiert. Zusammen mit den Ergebnissen aus den Fitkurven zeigt der Konzentrationsverlauf deutlich, dass sich in erster Linie aluminiumoxidische Verbindungen ausbilden.

Umgekehrt war es nicht möglich, in einer Stickstoffatmosphäre auf einer oxidierten Aluminiumnitridoberfläche weiteren Stickstoff zu integrieren oder adsorbieren. Die Erfahrung der Abscheidung der AlN – Schichten im Hochvakuum (ex – situ Kapitel) zeigt, dass schon geringe Sauerstoffverunreinigungen während der Herstellung zu mehrprozentigen Anreicherungen von Sauerstoff in der Schicht führen. All dies spricht für eine stark ausgeprägte bevorzugte Bindungsbildung zwischen Aluminium und Sauerstoff gegenüber AlN.

Der Stickstoff wird nicht völlig vom Sauerstoff substituiert. Die Sauerstoffkonzentration läuft nach etwa $2 \cdot 10^5 \text{ L}$ in eine Sättigung. Dies spricht für die Bildung einer Aluminiumoxidschicht an der Oberfläche, die weiters oxidieren verhindert, ähnlich wie beim reinen Aluminium.

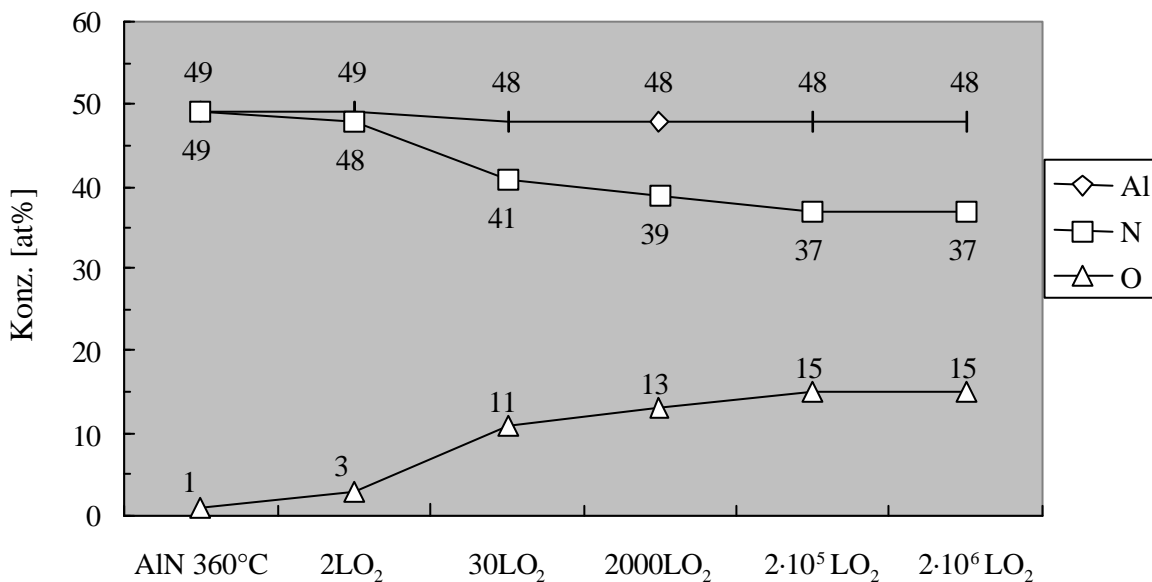


Abb. 7.18: Die Entwicklung der Oberflächenkonzentration an Al, N und O der 360°C AlN Probe in Abhängigkeit von der angebotenen Menge Sauerstoff in Langmuir. Angegeben sind die gerundeten Konzentrationen in Atomprozent.

Valenzbandspektren

In Abb. 7.19 sind die Valenzbandspektren der 360°C AlN Schicht abgebildet. Die gestrichelten Linien dienen zur Orientierung an den Kanten des Valenzbandspektrums der NEA Schicht ohne Sauerstoffzugabe. Dadurch werden zwei Phänomene deutlich gemacht:

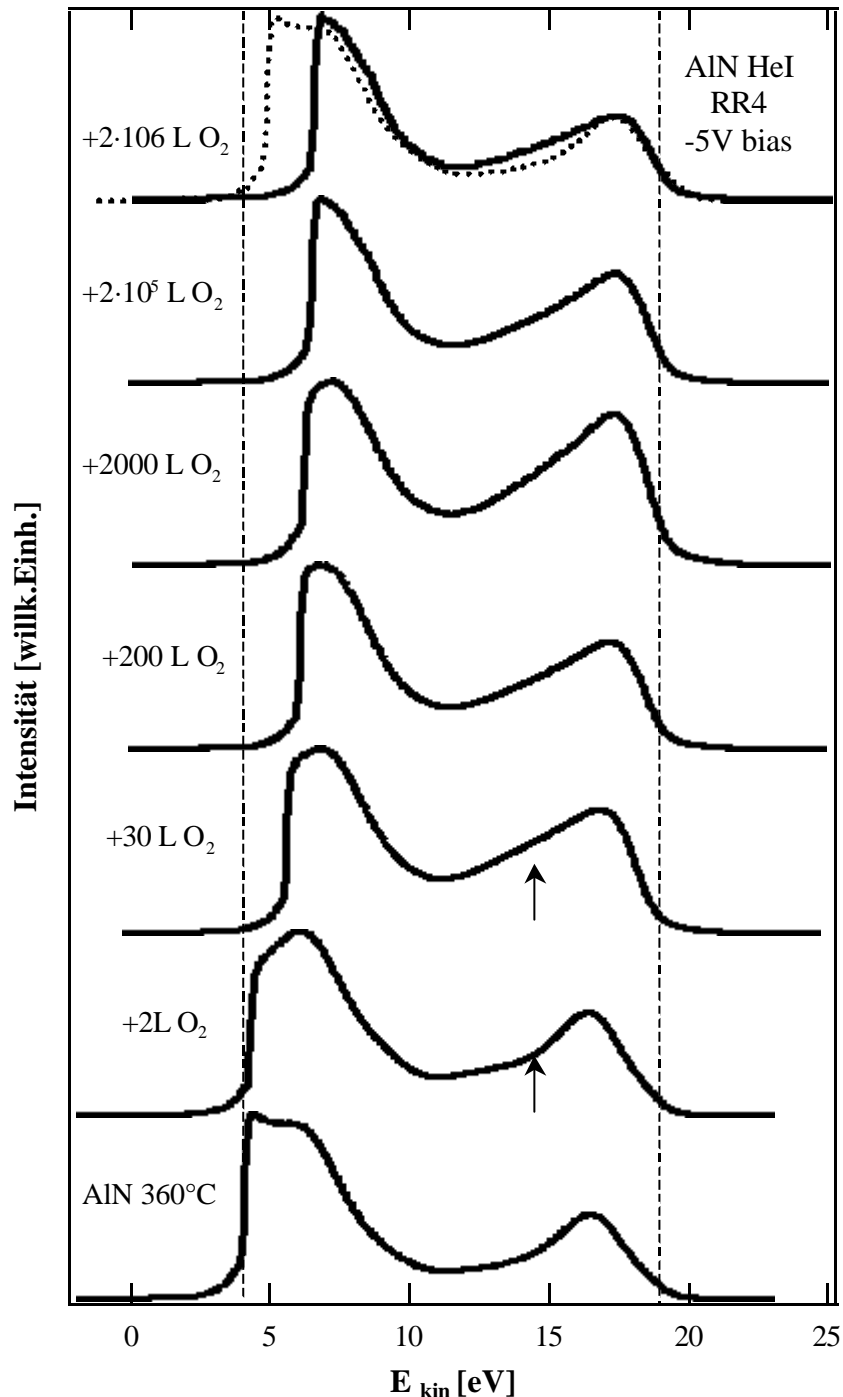


Abb. 7.19: Valenzbandspektren der Sauerstoffserie der 360°C AlN – Probe. Alle Proben wurden zur Überwindung der Analysatoraustrittsarbeit mit einer negativen Substratspannung von -5V gemessen. Die Spektren sind auf ihr Maximum normiert. Das Spektrum der unbehandelte Probe wurde zum besseren Vergleich noch einmal direkt unter das Spektrum mit 2·10⁶ L O_2 kopiert (gepunktet) Dabei wurden die N2p – Peaks zur Deckung gebracht.

Die eingetragenen Pfeile deuten auf eine Veränderung in der Struktur der Valenzbandspektren mit zunehmender Sauerstoffbedeckung hin. Die Intensität auf der Seite höherer Bindungsenergie (links) des N2p-Peaks nimmt mit steigender Sauerstoffzufuhr zu. Alle mit mehr als 2 L O₂ Sauerstoff behandelten Proben zeigen im HeI Spektrum nicht mehr den charakteristischen „Knick“ 2 eV vor dem p-Peak (bei ~16,5 eV).

Des Weiteren steigt die Austrittsarbeit um insgesamt 2,3 eV. Auffällig ist dabei das Verschwinden der NEA Struktur bei 4,2 eV kinetischer Energie. Die Spektren werden am niederkinetischen Rand des Spektrums schmaler. Dies spricht für den Verlust der negativen Elektronenaffinität durch die Sauerstoffbeladung. Wird der linke Rand des Spektrums nicht mehr durch das Leitungsbandminimum sondern durch das Vakuumniveau bestimmt, sind die NEA Strukturen am linken Rand des Spektrums nicht mehr sichtbar.

Gleichzeitig verschiebt sich das Valenzbandmaximum um insgesamt 0,4 eV zu höheren kinetischen Energien. Dies ist die auch bei den Rumpfniveaus beobachtete Verschiebung. Durch den Sauerstoff an der Oberfläche wird eine Bandverbiegung von etwa 0,4 eV induziert. Die Beobachtung der zunehmenden Austrittsarbeit und das Verschieben des Valenzbandmaximums zu höheren kinetischen Energien wurde bei allen Temperaturen aller Proben beobachtet, die Sauerstoff ausgesetzt wurden. Die Austrittsarbeitserhöhung war allerdings bei der Raumtemperatur – PEA Probe etwa 0,8 eV geringer.

Nach einer Bedeckung mit $2 \cdot 10^5$ L O₂ sind wie auch bei der XPS – Konzentrationsanalyse keine Veränderungen mehr zu beobachten.

Entscheidend für die Diskussion um eventuelle Oberflächenzustände, welche ebenfalls für die korrekte Auswertung und daraus resultierende Elektronenaffinität von großer Bedeutung ist, ist hier die Lage des Valenzbandmaximums. Wären im Valenzbandspektrum Oberflächenzustände sichtbar, würden diese durch das Aufbringen des Sauerstoffs auf die Oberfläche verschwinden. Dies müsste sich durch eine Verschiebung des Valenzbandmaximums zu geringeren kinetischen Energien widerspiegeln [66]. Da eine solche Beobachtung in diesen Experimenten bei keiner Temperatur gemacht werden konnte, kann in dieser Arbeit die Existenz von Oberflächenzuständen nicht bestätigt werden.

Elektronenaffinität

In Abb. 7.20 sind die aus den spektralen Valenzbandbreiten aller mit Sauerstoff behandelten Proben ermittelten Elektronenaffinitäten dargestellt. Auf der Ordinate von Abb. 7.20 sind die mittels XPS ermittelten Sauerstoffkonzentrationen aufgetragen. Bei der Bestimmung der Elektronenaffinität wird davon ausgegangen, dass sich die Bandlücke von 6,2 eV für reines AlN (Wurzit) mit der zunehmenden Sauerstoffverunreinigung nicht ändert. Tatsächlich ist uns die Bandlücke der verunreinigten Oberflächen nicht bekannt. Es kann jedoch bei den zu beobachtenden verringerten spektralen Valenzbandbreiten selbst bei der Annahme einer Bandlücke von 7,14 eV, die der Bandlücke von reinem Aluminiumoxid entspricht [109], von einer positiven Elektronenaffinität mit zunehmender oxidischer Bedeckung ausgegangen werden. Eindeutig ist eine zunehmende Elektronenaffinität mit zunehmenden Oxidgehalt zu beobachten.

Ab einer Sauerstoffkonzentration von etwa 5% an der Oberfläche ist bei allen Proben eine positive Elektronenaffinität zu beobachten. Dieser Effekt ist von der Abscheidetemperatur unabhängig.

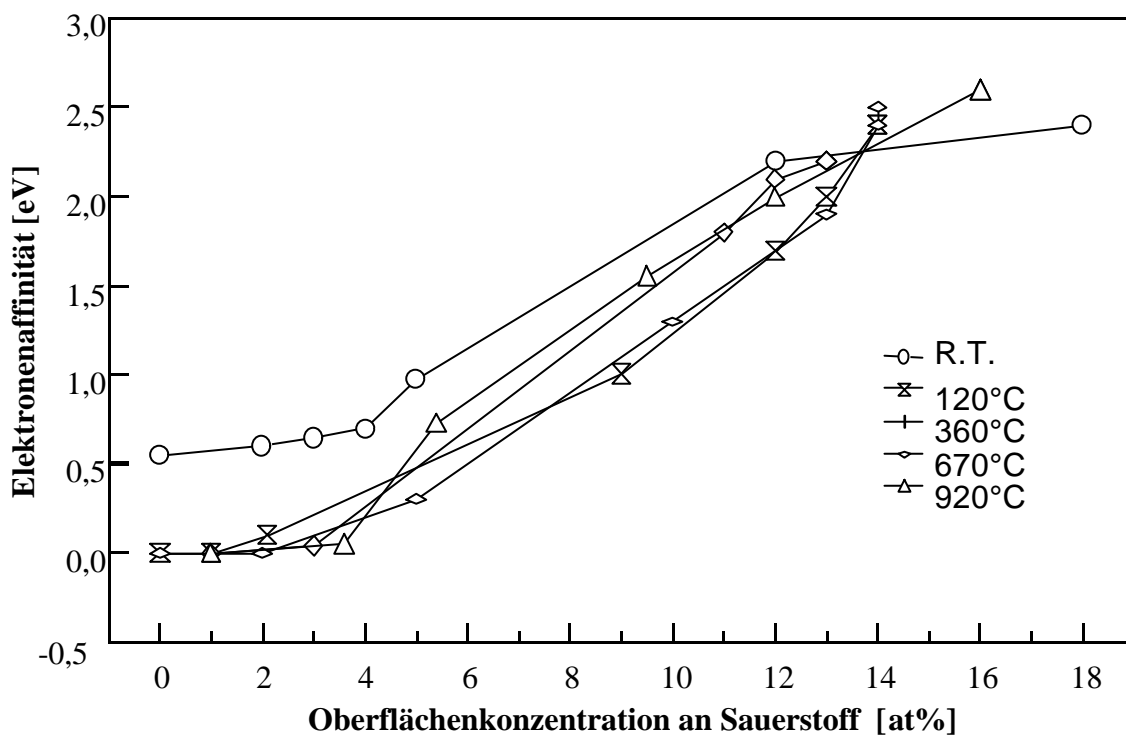


Abb. 7.20: Auswirkung der Sauerstoffverunreinigung auf die Elektronenaffinität der AlN – Proben der Temperaturserie.

7.2.7 Der Einfluss von Wasserstoff auf die Elektronenaffinität von AlN

Folgend werden die Ergebnisse von mit Wasserstoff behandelten AlN Oberfläche vorgestellt. Die Wasserstoffterminierung einer Diamantoberfläche führt zur Ausbildung einer negativen Elektronenaffinität. Diese Möglichkeit wird auch bei den AlN – Oberflächen untersucht.

Für die Wasserstoffexperimente wurde in der Präparationskammer molekularer Wasserstoff zur Erzeugung von atomaren Wasserstoff über ein 1200°C heisses Wolframfilament geleitet, welches sich in einem Abstand von etwa 2 cm von der AlN Probenoberfläche befand. Über Thermoelemente wurde die Erwärmung der Proben überprüft und das Experiment ab einer Erwärmung von mehr als 50°C zur Abkühlung der AlN – Oberfläche unterbrochen. Eine gleichzeitige Anreicherung von Oberflächensauerstoff liess sich nicht vermeiden, der Anteil liegt jedoch stets unter 5%.

Die Mengen an zugeführtem Wasserstoff sind in Langmuir H_2 angegeben. Die Langmuiran-gaben beziehen sich auf die ins Vakuum eingelassenen Mengen Wasserstoffs. Da weder der Haftkoeffizient des Wasserstoffs auf der AlN Oberfläche noch der Ionisationsgrad der Wasserstoffatome in diesem Experiment bekannt ist, sind molekulare Angaben gewählt.

Das Valenzbandspektrum einer Aluminiumnitridoberfläche, die bei Raumtemperatur abge-schieden wurde, ist zusammen mit ihren Spektren der mit Wasserstoff behandelten Oberfläche in Abb. 7.21 zu sehen.

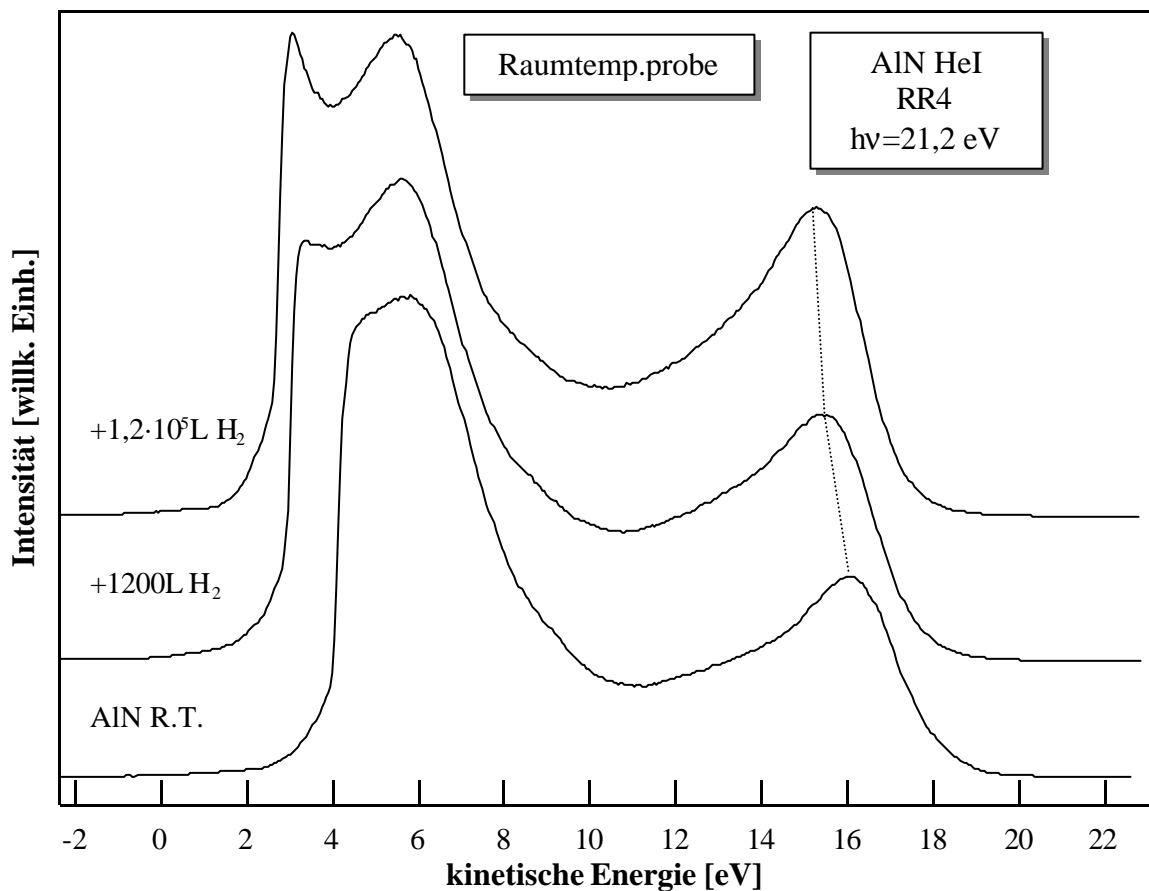


Abb. 7.21: Valenzbandspektren der Raumtemperaturprobe vor und nach der Wasserstoffbehandlung.

Die Beladung der Aluminiumnitridoberfläche mit Wasserstoff führt zu einer Verschiebung der Spektren um 0,8 eV zu kleineren kinetischen Energien. Dies ist durch die gepunkteten Linien zwischen den bei etwa 16 eV kinetischer Energie liegenden Peaks veranschaulicht. Gleichzeitig nimmt die spektrale Breite mit zunehmender Dauer des Wasserstoffexperimentes zu. Der linke Rand des Spektrums, der im Fall der unbehandelten Oberfläche bei 4,2 eV liegt ($EA = 0,6$ eV), wandert unter Ausbildung eines zusätzlichen Peaks um 1,45 eV zu kleineren kinetischen Energien. Offenbar bedingt der Wasserstoff eine Absenkung des Vakuumniveaus. Die resultierende Elektronenaffinität liegt bei einem sehr kleinen Wert von 0,05 eV. Im Rahmen der Messgenauigkeit könnte damit sogar eine NEA vorliegen.

Interessanterweise verhalten sich die bei höheren Temperaturen abgeschiedenen Oberflächen im Wasserstoffexperiment anders. Die geheizten Proben unterscheiden sich diesbezüglich nur quantitativ, deshalb werden stellvertretend nur die „360°C“ – Spektren dargestellt (Abb. 7.22).

Bei der 360°C Probe kommt es mit zunehmenden Wasserstoffangebot zwar ebenfalls zu einer deutlichen Verschiebung um etwa 0,6 eV zu niedrigeren kinetischen Energien (gemessen am N2p Peak – gepunktete Linien). Die Gesamtbreite der Valenzbandspektren nimmt jedoch ab. Der NEA Peak verschwindet, die Elektronenaffinität steigt.

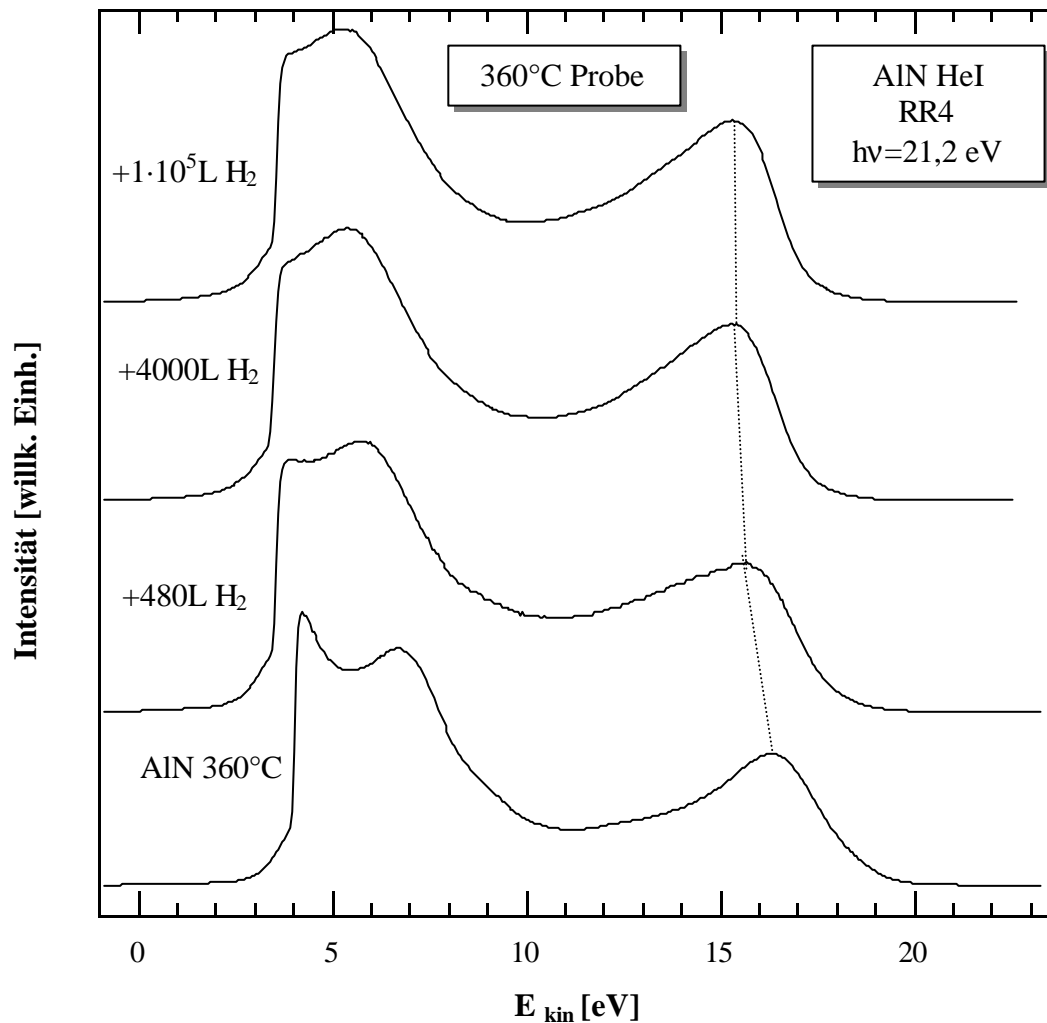


Abb. 7.22: Valenzbandspektren einer bei 360°C abgeschiedenen AlN Probe, die anschliessend unterschiedlich hohen Wasserstoffdosen ausgesetzt wurde.

Die Ergebnisse der Auswertungen der mit Wasserstoff behandelten AlN Proben sind in Abb. 7.23 aufgetragen. Zusätzlich zu der errechneten Elektronenaffinität und der Austrittsarbeit ist jeweils der per XPS Messungen ermittelte Sauerstoffgehalt angegeben.

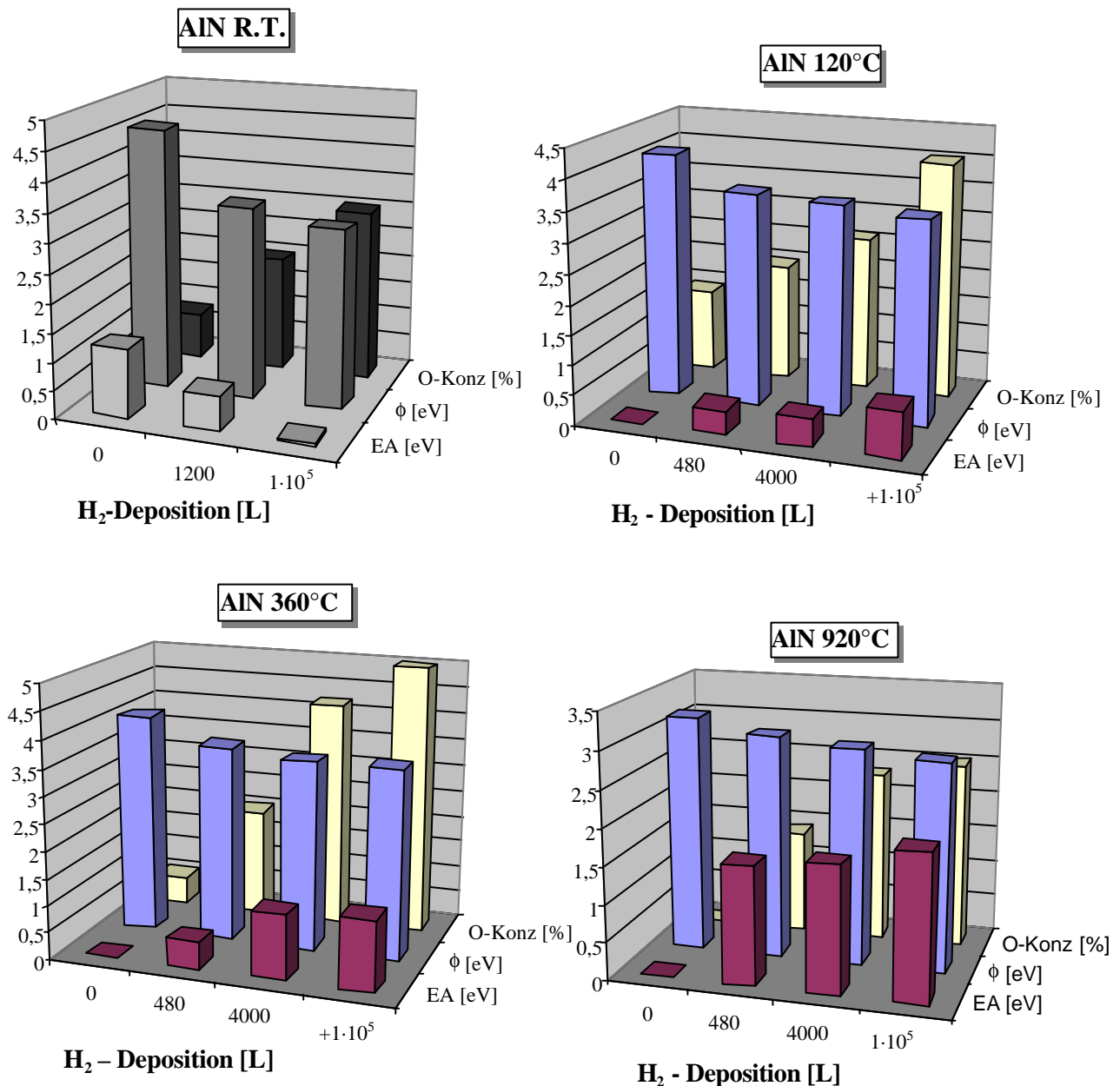


Abb. 7.23: Veränderung der Elektronenaffinität, Austrittsarbeiten (im Fall einer PEA) und Sauerstoffkonzentrationen während des Wasserstoffexperimentes an Aluminiumnitridschichten unterschiedlicher Herstellungstemperatur.

Sämtliche Proben zeigen eine erhöhte Sauerstoffkonzentration bis zu 5%. Dass der Einfluss auf die Oberfläche jedoch wasserstoffdominiert ist, zeigt die bei allen Proben zu beobachtende Verringerung der Austrittsarbeit. Aus den Experimenten mit Sauerstoffbeladung (Kap. 7.2.6) wissen wir, dass Sauerstoff an der AlN – Oberfläche zu einer erhöhten Austrittsarbeit führt.

Auch hat eine Sauerstoffkonzentration von wenigen Prozent keinen so deutlichen Einfluss auf die Elektronenaffinität (s. Abb. 7.20). Wasserstoff führt im Fall einer bei Raumtemperatur abgeschiedenen AlN – Schicht zu einer deutlichen Senkung der Elektronenaffinität auf unter

ein Zehntel eV, im Fall der Proben höherer Abscheidetemperatur dagegen zu einem Anstieg der EA auf bis zu 1,4 eV.

Rumpfniveauspektren

Die Position der Rumpfniveauspektren verschieben sich gleichmässig mit den Heliumspektren in Regionen geringerer Bindungsenergie mit steigendem Wasserstoffangebot. Auf eine ausführliche Darstellung wird hier verzichtet. Auf der rechten Seite der Abb. 7.24 sind beispielhaft zwei Al2p XPS Spektren der 360°C Probe vor und nach der Behandlung mit Wasserstoff gezeigt, welche um etwa 0,6 eV gegeneinander verschoben sind. Das spricht für eine durch den Wasserstoff hervorgerufene Bandverbiegung an der Oberfläche. Eine Verbreiterung der Al2p Spektren ist ebenfalls zu beobachten. Eine Zerlegung der Kurven nach Doniach-Šunjić zeigt, dass sich bei einer Bindungsenergie von etwa 75,5 eV eine zweite Komponente herausbildet.

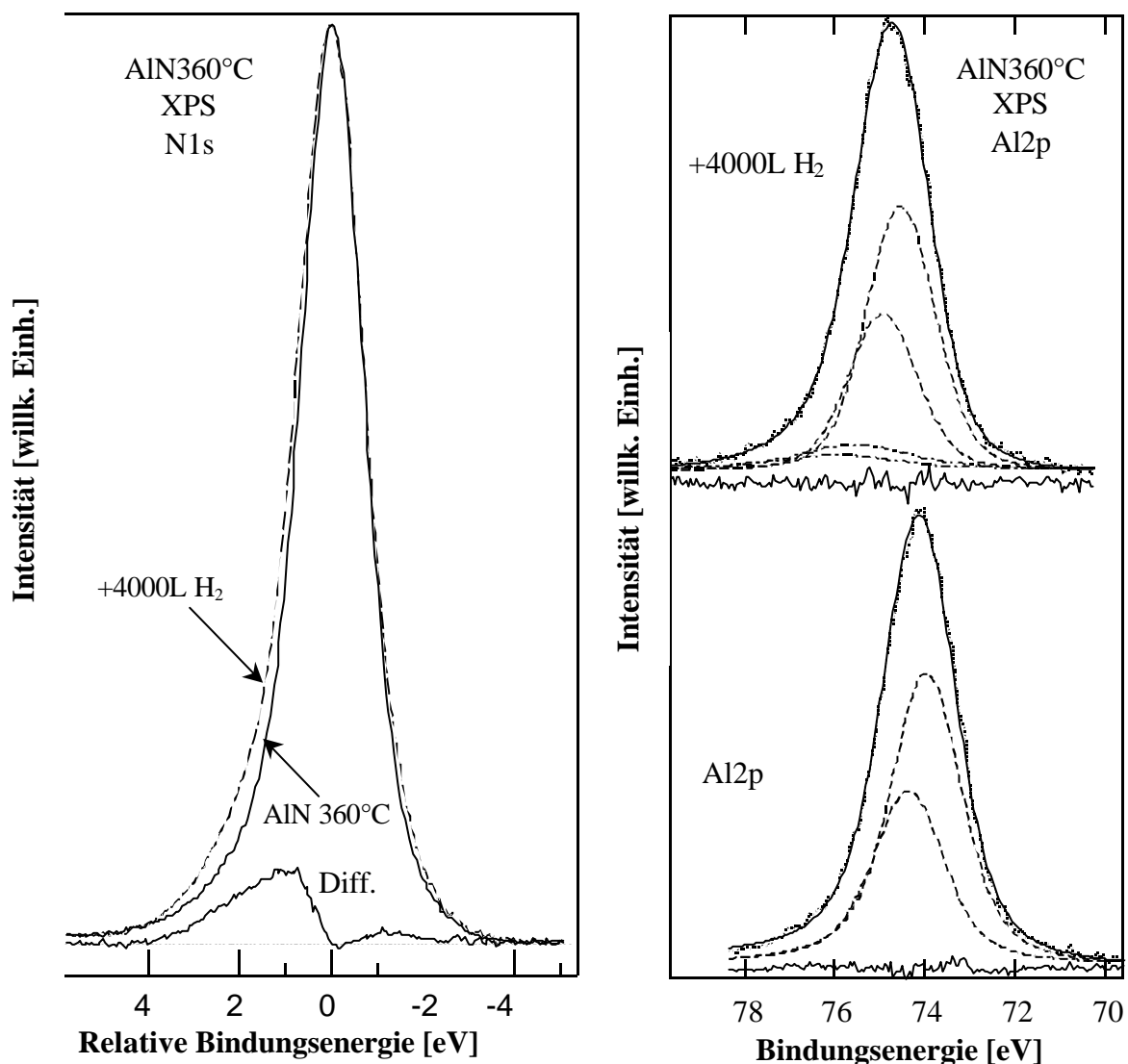


Abb. 7.24: Rumpfniveauspektren einer unbehandelten und mit Wasserstoff beladenen AlN Oberfläche. Links die N1s Spektren, welche auf die gleiche Peakposition korrigiert wurden, um das Differenzspektrum bilden zu können. Rechts die Al2p – Spektren, samt Zerlegungsspektren an Ihren gemessenen Positionen, um die Verschiebung zu verdeutlichen.

Die Position dieser zweiten Komponente deckt sich mit dem oxidischen Anteil der Aluminiumrumpfniveaus aus der Sauerstoffserie. Auch in dieser Experimentreihe wurde unbeabsichtigt Sauerstoff an den AlN – Oberflächen angereichert.

Die N1s Spektren zeigen eine Zunahme der zu höheren Bindungsenergien verschobenen Komponente mit zunehmender Wasserstoffmenge. Dies bestätigt die Annahme, dass es sich bei der um etwa 1,8 eV verschobenen Komponente zumindest teilweise um eine chemische Verschiebung handelt, die durch N-H Verbindungen hervorgerufen wird. Dass diese Komponente nicht vornehmlich aus N-O Verbindungen resultiert, zeigt der Vergleich mit den oxidierten Oberflächen. Die linke Hälfte der Abb. 7.24 zeigt die übereinandergelegten und normierten N1s Spektren. Das Differenzspektrum macht die Veränderung besonders deutlich.

Um die Frage der Bindungsverhältnisse zu klären, sind in Abb. 7.25 zusätzlich O1s Spektren dargestellt. Das Spektrum der 120°C Schicht wurde gewählt, da hier bereits während der Herstellung eine messbare Sauerstoffkonzentration von etwa 1,4 % vorlag. Die schlechte Statistik insbesondere der unteren Spektren der Abb. 7.25 liegt an der sehr geringen Konzentration an Sauerstoff. Die Zerlegung des breiten O1s-Peaks in (mindestens) zwei Komponenten bei 532,4 eV und 530,9 eV erscheint dennoch sinnvoll.

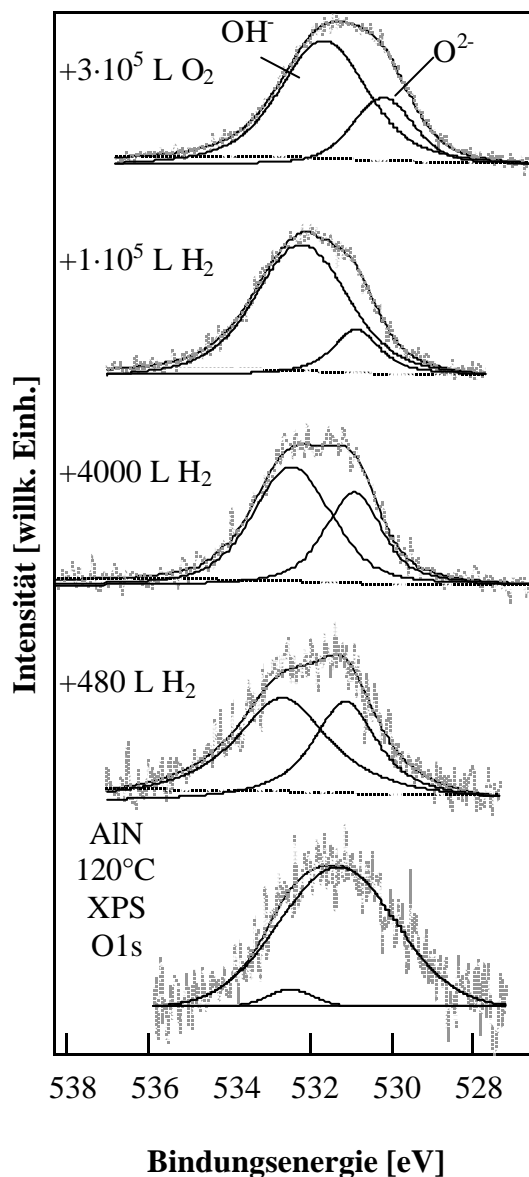


Abb. 7.25: Zerlegung der O1s Rumpfniveaus einer AlN Schicht nach Wasserstoff- und Sauerstoffbelegung der Oberfläche. Alle Spektren sind auf ihr Maximum normiert.

Die Bindungsenergie des O1s Rumpfniveaus verschiedener Formen von Aluminiumoxid liegen im Bereich von 530,7 bis 533,6 eV [85-88], die Bindungsenergien des O1s Rumpfniveaus verschiedener Nitratkomponenten im Bereich von 532,7 bis 533,6 eV [103]. Zwar ist es verführerisch, den O1s Peak bei 530,9 eV Al – O Bindungen und den Peak bei 532,4 eV Al – N Bindungen zuzuordnen, doch – wie bereits im Fall der „Ex-Situ“ Schichten diskutiert – kann die Komponente bei 532,4 eV ebenso von Aluminiumhydroxiden stammen. Tsuchida und Takashi [87] zerlegten den O1s Peak von $\text{AlO}(\text{OH})$ in zwei Peaks bei 530,7 und 532,2 eV, die sie O^{2-} beziehungsweise OH^- Anteilen zuordnen konnten.

Die Frage, ob bevorzugt N – O Bindungen oder AlO – OH Bindungen gebildet werden, war bei den Reinigungsversuchen der „Ex-Situ“ Schichten (Kap. 7.1.3) nicht eindeutig zu klären. Dass die O1s-Komponente aus Abb. 7.25 bei 532,4 eV mit steigendem Wasserstoffgehalt ansteigt, sowie der anschliessende Zuwachs der Komponente bei 530,9 eV bei zusätzlichem Sauerstoffangebot spricht - in Zusammenhang mit den Erkenntnissen aus den XPS – Spektren der mit Wasserstoff und Sauerstoff belegten sauberen Oberflächen - für eine Anreicherung des Sauerstoffs (zum Teil in Hydroxidform) am Aluminium und gegen die Ausbildung von N – O Bindungen.

RBS - Messungen

Es ist nicht möglich, den Wasserstoffgehalt mittels XPS direkt zu ermitteln. Deshalb wurden RBS Messungen (Rutherford Backscattering) durchgeführt. Die RBS Messungen wurden im Philips-Forschungslabor in Eindhoven* vorgenommen. Die Proben waren vor der Messung mehrere Tage an Luft. Bei RBS wird die Energieverteilung von an Atomen der zu untersuchenden Schicht gestreuten He – Ionen gemessen. Über diese Energieverteilung können mit Hilfe von Simulationsprogrammen Rückschlüsse über die Zusammensetzung der Schicht gezogen werden. Eine 3-Lagen Simulation der 920°C AlN Schicht ist in Abb. 7.26 zu sehen.

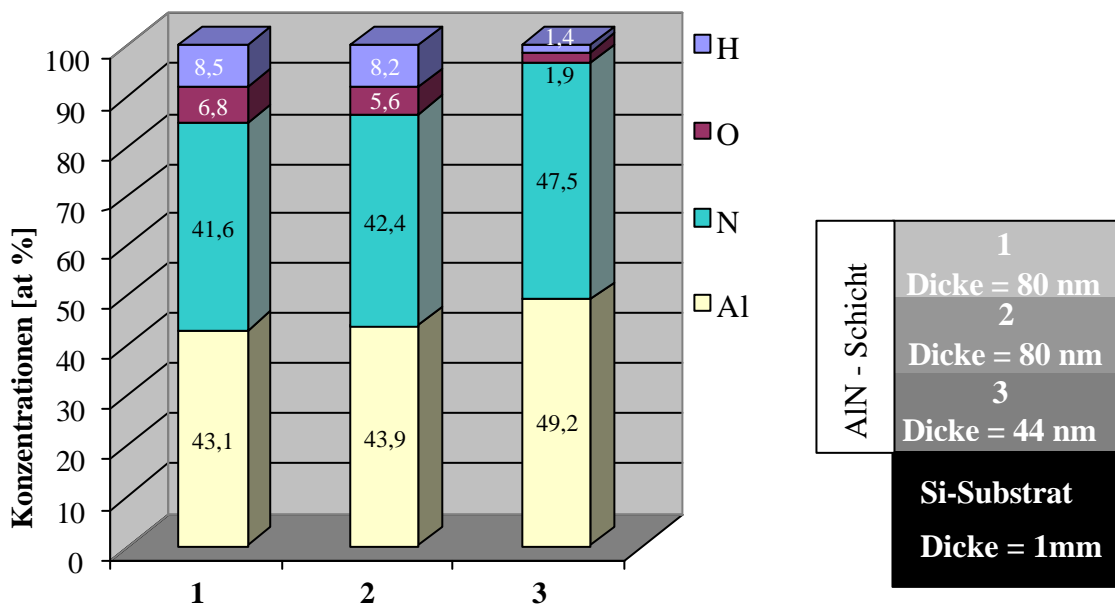


Abb. 7.26: RBS-Konzentrationsprofil von Al, N, O und H der 920°C AlN Schicht

* Hans Snijders, Philips Centre for Manufacturing Technology, Eindhoven, Netherlands

Angegeben sind die Konzentrationsverhältnisse ohne Berücksichtigung gemessener Silizium- oder Kohlenstoffsignale ($[Al]+[N]+[O]+[H] = 100\%$). Die Dicke der AlN Schicht betrug etwa 200 nm.

Die Simulation zeigt einen Konzentrationsgradienten des Wasserstoff- und des Sauerstoffgehalts. Demnach weisen die AlN - Proben nach der Kontamination an Luft von der Oberfläche bis zum Substrat eine abnehmende Konzentration an O und H auf. Es ist möglich, dass sich molekularer Wasserstoff an den Korngrenzen der Kristallite angereichert hat und somit scheinbar aus tieferen Lagen der AlN Schicht kommt. Es ist weiterhin zu berücksichtigen, dass RBS kein zerstörungsfreies Verfahren darstellt. Während der Untersuchung wurde beispielsweise das Entweichen von Wasserstoff durch den Ionenbeschuss festgestellt.

Im Gegensatz zu wasserstoffterminierten Diamantoberflächen vermag die Belegung der AlN Oberfläche mit Wasserstoff bei keiner Abscheidetemperatur eine Oberflächenpassivierung hervorzurufen. Zwar fällt die Sauerstoffkontamination geringer aus als bei nicht mit Wasserstoff behandelten AlN - Proben, doch kommt es zu einer Konzentration um die 10%, bei der bei keiner Probe mehr eine NEA zu erwarten ist (vgl. mit Abb. Abb. 7.20).

In der folgenden Grafik sind die mittels RBS ermittelten Konzentrationen an H, O, N und Al der mit Wasserstoff behandelten Oberflächen zum Vergleich aufgetragen (Zone 1 aus Abb. Abb. 7.26). Dabei fällt auf, dass sowohl die Ansammlung an Wasserstoff als auch an Sauerstoff geringer ist je höher die Abscheidetemperatur ist. Dies könnte mit unterschiedlichen Oberflächenabschlüssen oder der Qualität der Kristallinität der Schichten zusammenhängen.

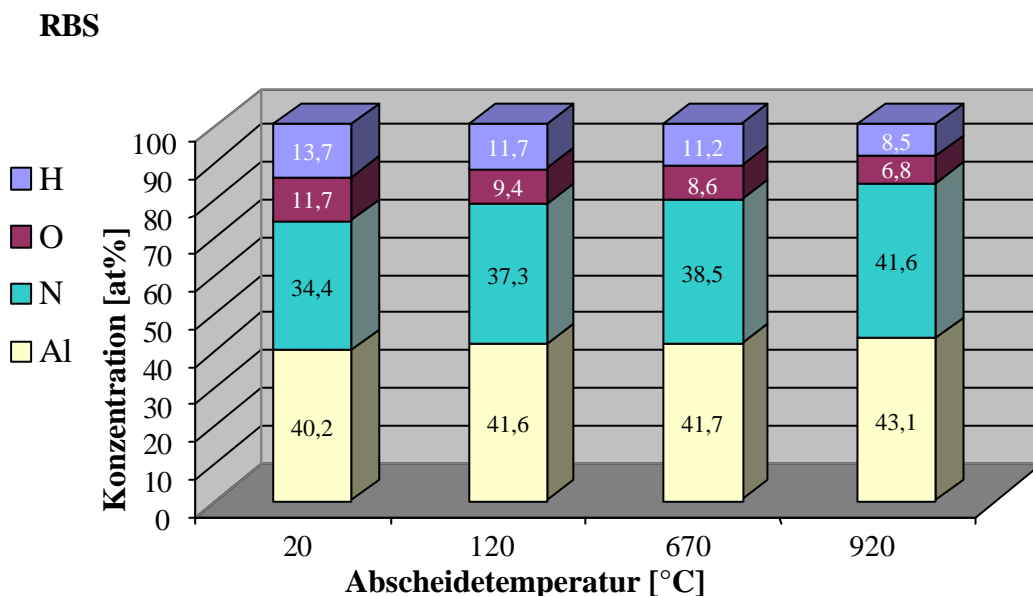


Abb. 7.27: RBS Konzentrationen der bei unterschiedlichen Temperaturen abgeschiedenen und mit Wasserstoff behandelten AlN - Schichten im „oberflächennahen“ Bereich (~60nm Tiefe).

7.2.8 Der Abschluss der AlN Oberfläche

Um weitere Informationen über die Struktur der Aluminiumnitridschichten zu bekommen, wurde ein Experiment zur Untersuchung der ersten Atomlagen gemacht. Die Fragestellung ist, ob die „in – situ“ gewachsenen AlN – Schichten in der obersten Lage mit Aluminium- oder Stickstoffatomen abschliessen. Es gibt theoretische Untersuchungen, nach welchen die rekonstruierte AlN Oberfläche bei einem Abschluss mit Aluminiumatomen eine NEA von $-0,7$ eV ausbildet, bei einer Stickstoffterminierung dagegen eine positive Elektronenaffinität von $1,4$ eV besitzt [110].

Eine bei Raumtemperatur abgeschiedene AlN Schicht wurde gegenüber dem Analysator dabei um bis zu 75° verkippt gemessen. Bei der stark gekippten Messung werden verstärkt Informationen aus der obersten Atomlage gewonnen. Bei einer Terminierung mit nur einer Atomsorte müsste ein deutlicher Effekt in der Konzentrationsverschiebung relativ zur 0° Messung zu beobachten sein.

Abb. 7.28 zeigt das Ergebnis für die Raumtemperaturprobe. Es wird ein leichter Konzentrationsanstieg des Aluminiumanteils mit zunehmendem Winkel beobachtet. Dieser ist erfahrungsgemäß jedoch zu gering, um darauf auf eine Al - Terminierung zu schliessen. Bei der Raumtemperaturprobe liegen demnach Gebiete mit Stickstoff und andere mit Aluminiumterminierung vor, wobei ein gering stärkerer Aluminiumanteil zu beobachten ist.

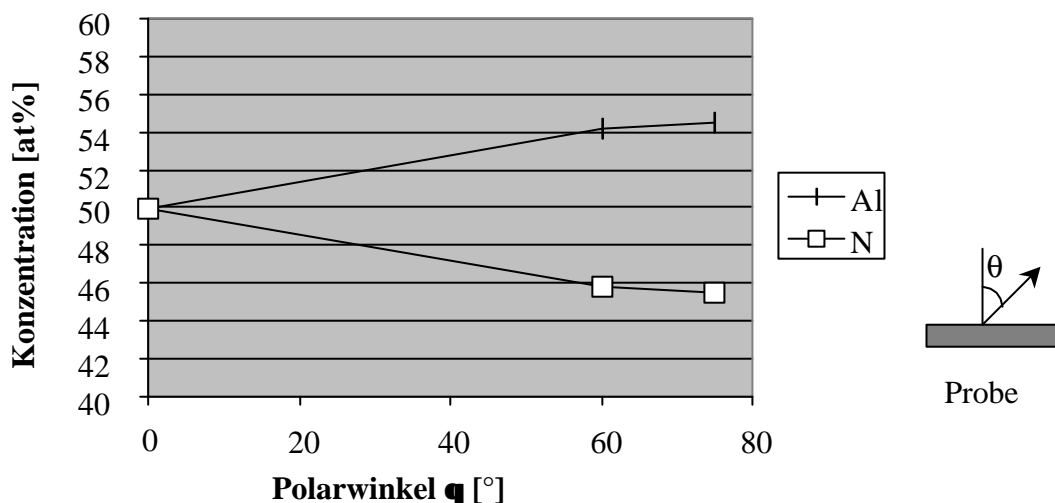


Abb. 7.28: Veränderung des gemessenen Al/N Verhältnisses mit dem Winkel θ relativ zum Analysator.

Aus technischen Gründen war eine Durchführung dieses Experimentes mit geheizten Proben nicht möglich.

Ungeklärt ist nach wie vor, warum nur AlN – Proben, die auf geheizten Substraten abgeschieden wurden, eine NEA zeigen. Unter anderem deshalb wurden XRD und REM Aufnahmen zur Untersuchung der Struktur und Kristallinität der Proben vorgenommen. Des Weiteren sind wir bislang davon ausgegangen, dass es sich bei den abgeschiedenen Aluminiumnitridschichten um Wurzit – AlN handelt. AlN kommt unter Umständen auch in kubischer Zinkblende-Struktur vor, was unter anderem Auswirkungen auf die Größe der Bandlücke und somit auf das zentrale Thema der Elektronenaffinität hätte*.

* Darstellungen der möglichen Kristallstrukturen und resultierender Eigenschaften von AlN finden sich im Anhang (Kap.9.2)

7.2.9 Die Struktur von AlN: XRD Messungen

Mit Hilfe von Röntgenbeugungsexperimenten (XRD) wurde die Struktur der AlN Schichten untersucht. Dazu haben wir AlN Schichten über längere Zeit abgeschieden, um die nötige Schichtdicke von etwa 150 bis 200 nm zu erreichen. Auch diese Proben wurden bei unterschiedlichen Substrattemperaturen bis zu 920°C abgeschieden. Die röntgendiffraktometrische Analyse wurde von Dr. Gilbert Francz an der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Forschungsanstalt in Dübendorf durchgeführt.* Es handelt sich dabei um ein 4-Kreis Diffraktometer, das mit der Anregung der $\text{CuK}\alpha$ Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 0,15406 \text{ nm}$ arbeitet.

Da sich die angewandte Messtechnik von sonstigen Veröffentlichungen bezüglich XRD - AlN Messungen unterscheidet, soll kurz auf das Prinzip hingewiesen werden.

In einem üblichen θ - 2θ Scan werden sowohl die Röntgenquelle als auch der Detektor in einer symmetrischen kreisförmigen Bewegung über der Probenoberfläche aufeinander zugeführt [111, 112]. Solch eine Anordnung hat den Vorteil, dass detektierte Signale stets von Beugungen an Netzebenen stammen, die parallel zur Oberfläche der Probe liegen. So kann eine c - Achsen Orientierung direkt nachgewiesen werden.

Bei dem Röntgendiffraktometer der EMPA ist der Winkel zwischen der Röntgenquelle und der Probe (üblicherweise θ) fest bei einem relativ zur Probenoberfläche sehr flachen Winkel von $1,5^\circ$ montiert. Nur der Detektor wird bewegt (Abb. 7.29). Der Vorteil dieser Methode liegt im streifenden Einfall der $\text{CuK}\alpha$ Strahlung, wodurch eine hohe Oberflächensensitivität erreicht wird. Bei dieser Methode werden nur Signale der AlN Schicht, keine des Substrates detektiert.

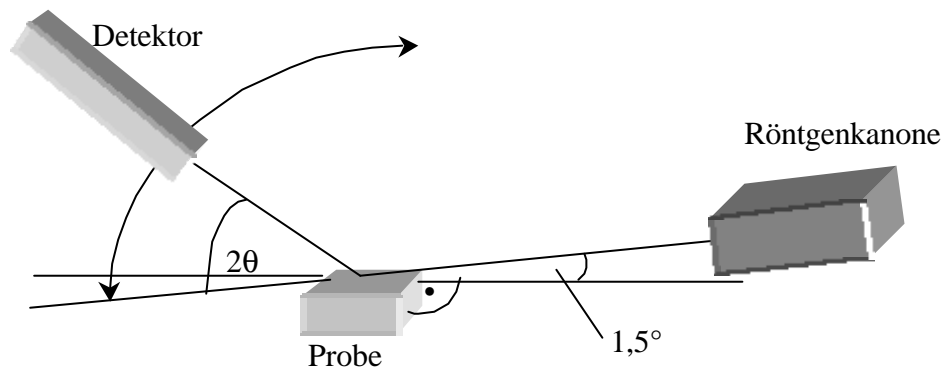


Abb. 7.29: Schematische Darstellung des Röntgendiffraktometers und Ausführung des 2θ Scans an der EMPA Dübendorf.

Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Abb. 7.30 aufgetragen.

Mit einer Ausnahme im Spektrum der Raumtemperaturprobe (R.T.) wurden ausschliesslich Signale detektiert, die auf eine Wurzitstruktur der abgeschiedenen AlN – Schichten schliessen lassen. Während bei der R.T. – Probe nur schwache XRD – Signale zu beobachten sind, bilden sich bei den Spekten der geheizten Proben scharfe Strukturen aus. Da bei allen Proben Signale detektiert wurden, die unterschiedlich ausgerichteten Kristalliten zuzuordnen sind, sind diese Aluminiumnitridschichten polykristallin in verschiedene Raumrichtungen gewachsen. Die Millerschen Indizes der entsprechenden Netzebenen sind in Abb. 7.30 eingetragen. Mit steigender Substrattemperatur richteten sich die Schichten zunehmend in Richtung der

* EMPA, Abt.124 Überlandstr. 129, CH-8600 Dübendorf

(0002) Ebene aus. Der $(10\bar{1}1)$ Anteil verschwindet dagegen. Am ausgeprägtesten ist diese Ausrichtung bei der 920°C Schicht, welche allerdings auch einen großen Anteil von $(10\bar{1}3)$ orientierten Kristalliten aufweist. Die starke Intensitätszunahme der XRD – Signale und zunehmende Konzentration auf wenige Richtungen bei höher temperierten Schichten spricht dafür, dass mit steigender Abscheidetemperatur auch die Qualität der Schichten bezüglich Kristallinität und Ausrichtung der Schichten steigt.

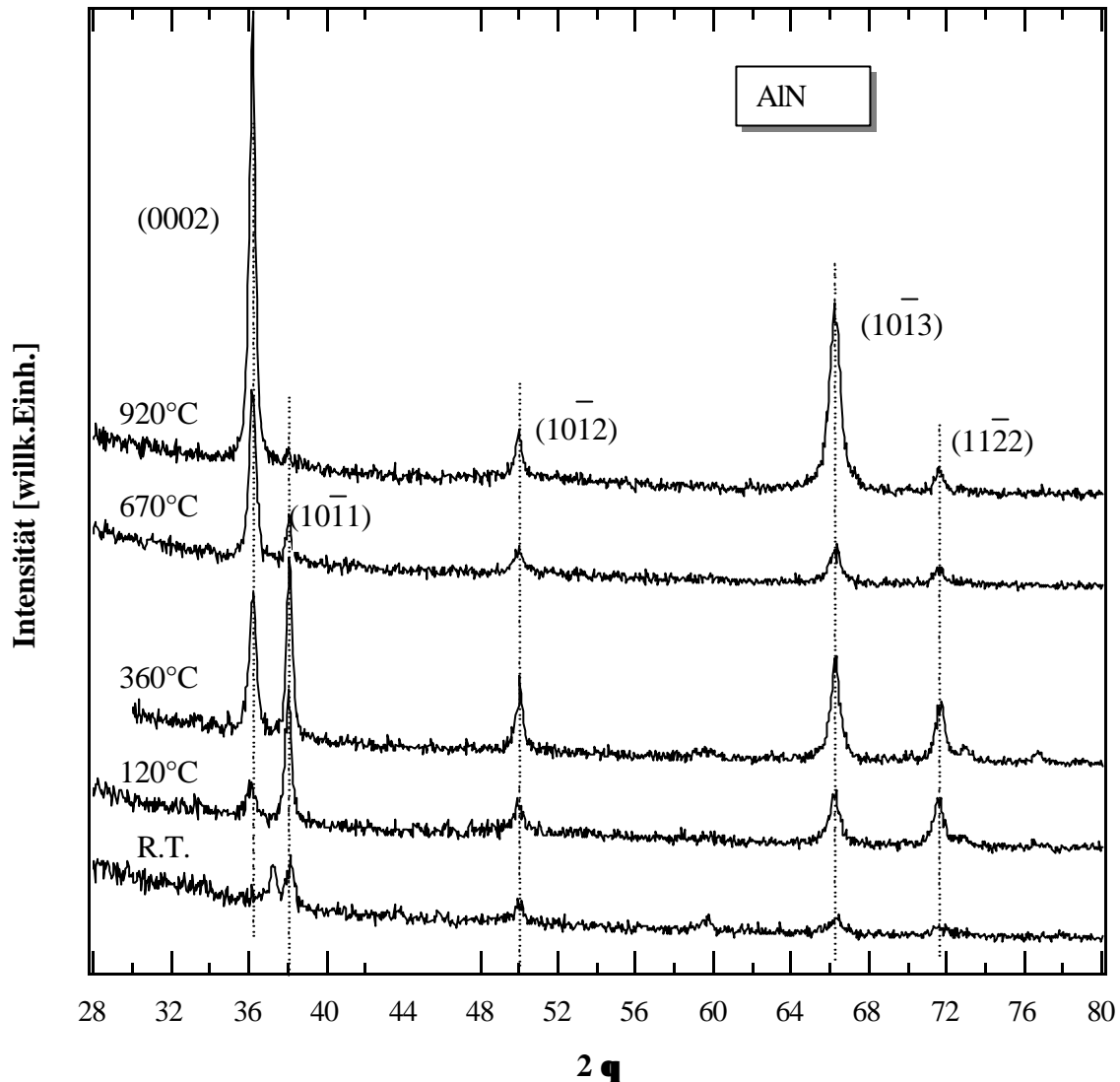


Abb. 7.30: XRD – Spektren der Temperaturserie. Hervorgehoben sind die Hauptlinien des Wurzit – AlNs mit Angabe der Netzebenen.

Die Kristallitgröße kann mit der Scherrer – Formel direkt aus den XRD Spektren bestimmt werden [113]. Sie wird benutzt, um bei kleinen Kristallitgrößen (anwendbar in der Region um 100nm und kleiner) den Durchmesser der Kristallite in Abhängigkeit von der Halbwertsbreite „HWB“ ihrer XRD Peaks und der Lage der Peaks im Spektrum (θ) sowie der XRD - Anregungsenergie λ zu ermitteln.

$$D[\text{\AA}] = \frac{0,9 \cdot \lambda}{(HWB[\text{Bogenmass}]) \cdot \cos(\theta)} \quad (7.1)$$

Für die in Abb. 7.31 aufgetragenen (0002) Peaks wurde mit Hilfe der Scherrer – Formel die Kristallitgröße dieser AlN Schichten bestimmt.

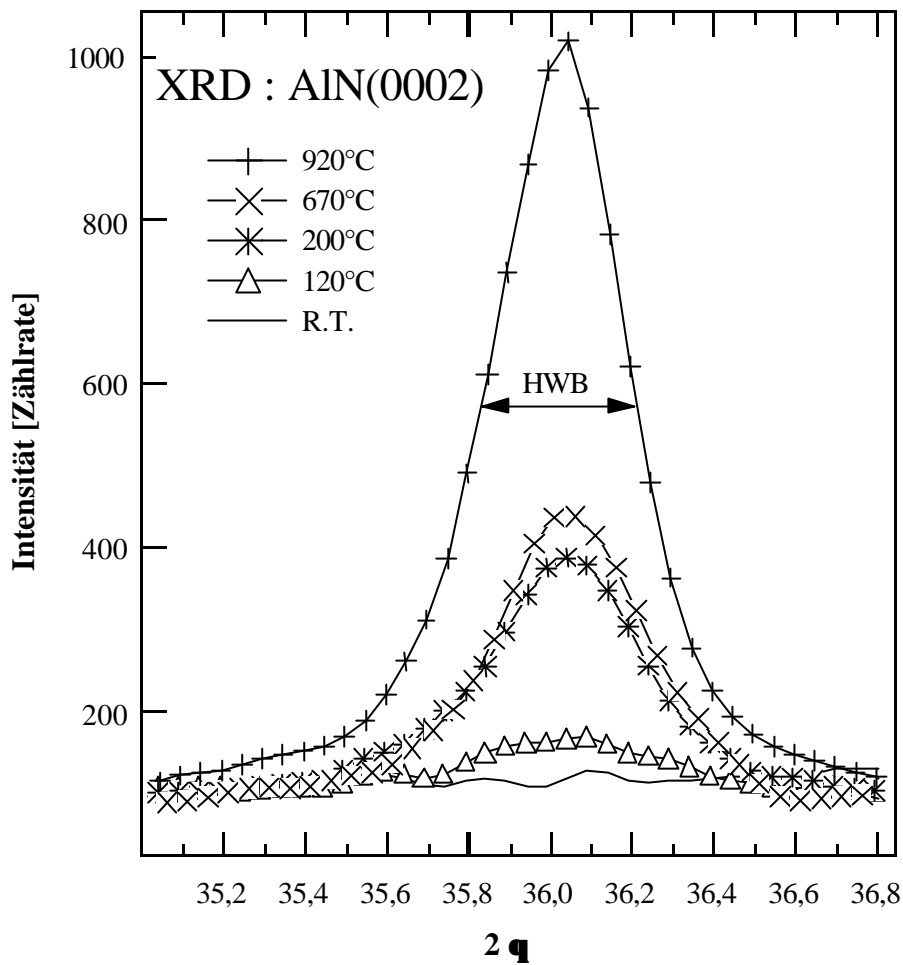


Abb. 7.31: Die (0002) Peaks aus Abb. 7.30 zur Ermittlung der Halbwertsbreiten HWB.

Das Ergebnis ist in Abb. 7.32 aufgetragen. Die Kristalldurchmesser betragen etwa 20 bis 30 nm. Die Größe der Kristallite wächst mit der Abscheidetemperatur. Mit höheren Abscheidetemperaturen werden sowohl besser orientierte Schichten als auch größere Kristallite erzeugt.

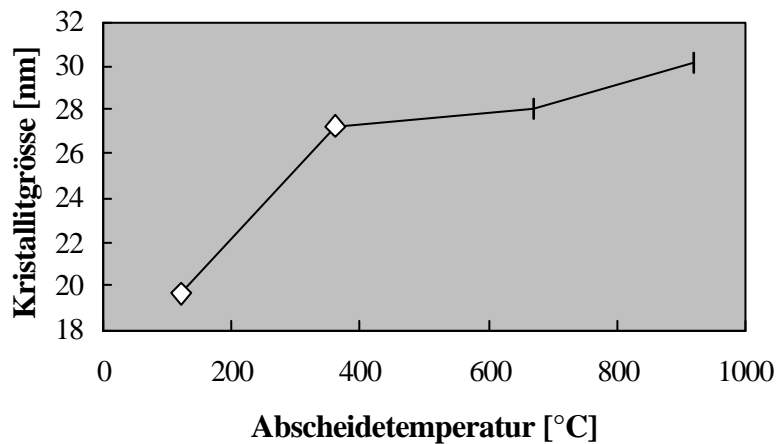


Abb. 7.32: Durchmesser der AlN – Kristalle in Abhängigkeit von der Abscheidetemperatur. Berechnet nach der Scherrer – Formel (7.1).

7.2.10 Die Struktur von AlN: REM Messungen

Die rasterelektronenmikroskopischen (REM) Aufnahmen wurden von D. Matthys des REM Labors Basel* aufgenommen. Dazu wurde ein hochauflösendes Feldemissionsraster-elektronenmikroskop Jeol 6300F benutzt. Die etwa 150nm dicken AlN Schichten wurden zur Vermeidung von Aufladungseffekten vor den Aufnahmen mit einer etwa 2nm dicken Platinschicht bedampft. Die Strukturen der darunterliegenden Proben wurden durch die Bedampfung nicht verfälscht.

Die folgenden Aufnahmen wurden jeweils von der Seite an einer Bruchkante (links) und senkrecht von oben von der Oberfläche (rechts) gemacht

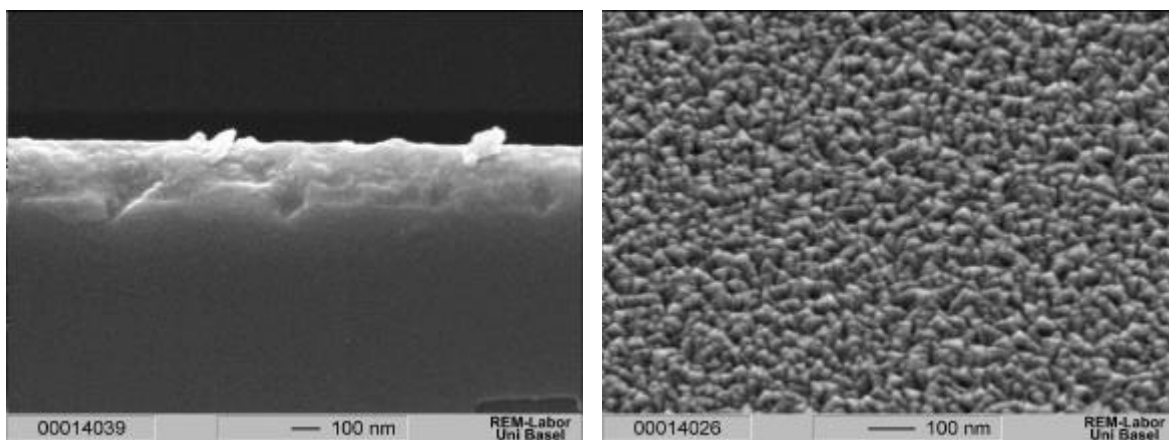


Abb. 7.33: REM – Aufnahmen der bei Raumtemperatur abgeschiedenen Probe

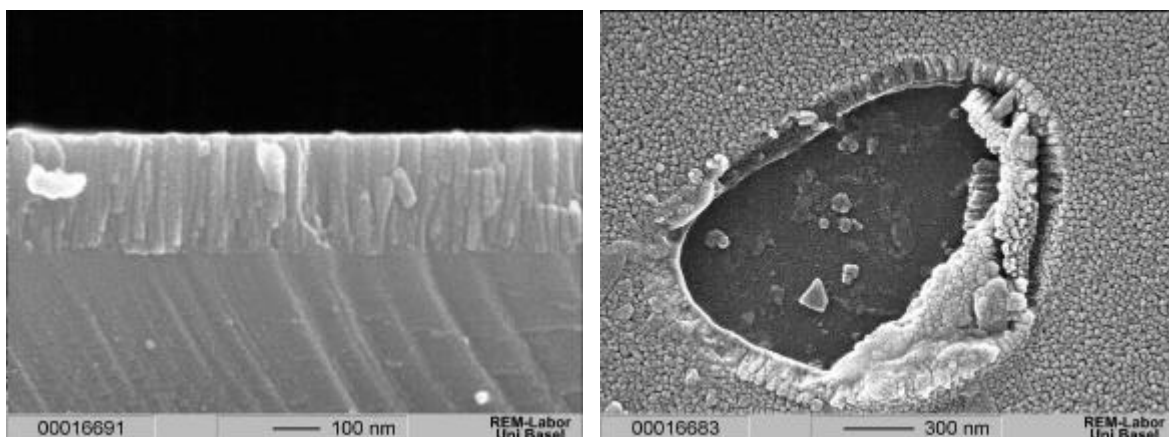


Abb. 7.34: REM – Aufnahmen der 120°C Probe. Rechts ist bei einem Loch in der AlN - Schicht der Blick auf das Siliziumsubstrat frei.

* D. Matthys, R. Guggenheim, REM Labor, Bernoullistr. 32, CH-4056 Basel

Auf den Aufnahmen der R.T. und 120°C AlN Proben sind deutliche Unterschiede zu erkennen. Während in der Seitenansicht der Raumtemperaturschicht keine Strukturen erkennbar sind, ist die 120°C Schicht aus senkrecht zur Substratoberfläche gewachsenen stäbchenförmigen Kristallen aufgebaut.

Noch deutlicher wird der charakteristisch kolumnare Aufbau der geheizten Schichten bei den 360°C und 670°C Proben. Die Breite der einzelnen Stäbchen kann besonders gut anhand der Oberflächenbilder abgeschätzt werden und beträgt in guter Übereinstimmung mit den XRD Messungen in etwa 30 nm bei der 670°C Schicht.

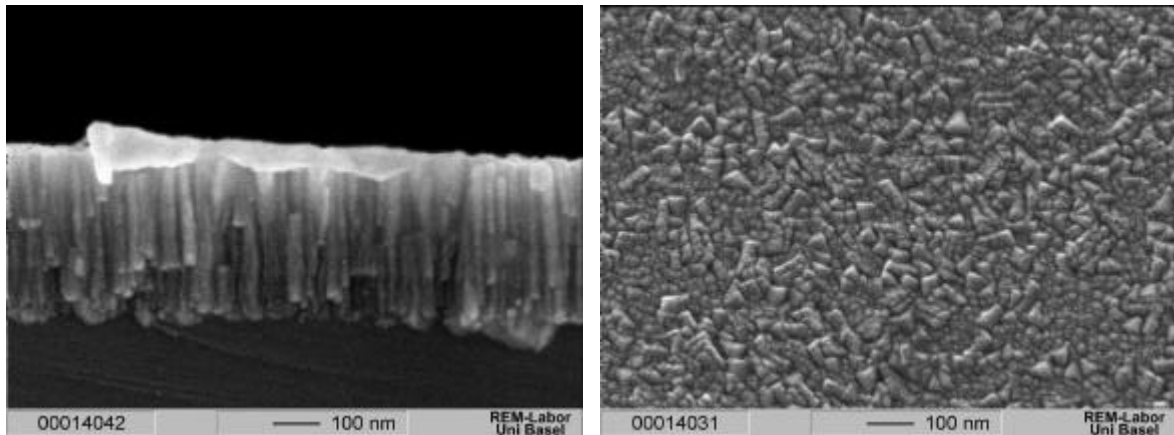


Abb. 7.35: REM Aufnahmen der 360°C – AlN Schicht

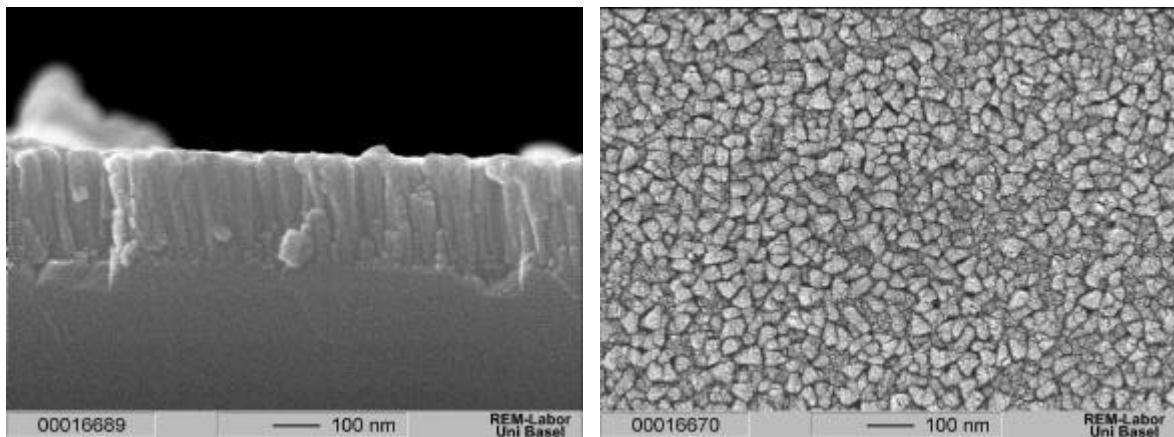


Abb. 7.36: REM Bilder des Querschnitts und der Oberfläche einer bei 670°C Substrattemperatur abgeschiedenen AlN – Schicht.

7.3 Zusammenfassende Diskussion des AlN - Projektes

- AlN - Schichten zeigen ab einer Substrattemperatur von 120°C eine negative Elektronenaffinität. Abscheidungen auf nicht geheizten Si (111) Substraten führen zu einer positiven Elektronenaffinität von etwa 0,5 eV.

Die Existenz von Oberflächenzuständen, die die Bestimmung der Elektronenaffinität beeinträchtigen würden, konnte in dieser Arbeit nicht bestätigt werden.

- Die Aluminiumnitridschichten wurden im Magnetron-Sputterverfahren auf Siliziumsubstraten abgeschieden. XPS Messungen an im Ultrahochvakuum hergestellten und In-Situ gemessenen AlN – Schichten zeigen keine Verunreinigungen an der Oberfläche oberhalb von einem Prozent.

- Die Abscheidungen fanden bei verschiedenen Substrattemperaturen statt. XRD Messungen ergaben, dass höhere Herstellungstemperaturen zu größeren und besser ausgerichteten Kristalliten der polykristallinen AlN - Schichten führen. Besonders deutlich zeigt sich ein Unterschied in der räumlichen Struktur der bei Raumtemperatur und bei höheren Temperaturen abgeschiedenen Schichten. Erst ab einer Temperatur von 120°C sind kolumnar gewachsene Kristallite in den REM Bildern zu erkennen.

- Mit steigender Herstellungstemperatur verschieben sich die Strukturen Photoemissionspektren der Schichten verschieben zu größeren Bindungsenergien.

Diese Verschiebung könnte von einer Dotierung der AlN Schichten oder Bandverbiegungen an der Oberfläche herrühren. Wu und Kahn sprechen von einer n-Dotierung ihrer Schichten durch Einlagerung von Sauerstofffremdatomen [67].

Die Lage des Fermi-niveaus der AlN Proben der vorliegenden Arbeit (2,1 bis 3,2 eV oberhalb vom Valenzbandmaximum) lässt auf eine p-Dotierung schließen. Berechnungen von Boguslawski und Bernholc [114] zufolge ist Silizium aufgrund totaler Selbst-Kompensation (Bildung von Donor-Akzeptor-Paaren^{*}) jedoch kein Dotierstoff für AlN, Kohlenstoff ist als p-Donator für AlN bekannt. Ob eine Dotierung vorliegt, kann anhand der vorliegenden Daten nicht geklärt werden.

Möglich ist ebenfalls die Ausbildung unterschiedlich strukturierter Oberflächen in Abhängigkeit von der Abscheidetemperatur (z.B. mit unterschiedlichen Defektdichten), die zu unterschiedlichen Oberflächenladungen führen und Bandverbiegungen zur Folge haben. Für eine Bandverbiegung spricht auch die sehr gute Übereinstimmung der Verschiebungen sowohl in den UPS als auch den XPS Spektren. Die beschriebenen Effekte schließen sich jedoch nicht gegenseitig aus.

- Das Aufbringen von Sauerstoff oder Wasserstoff auf saubere AlN Oberflächen führt zu Verschiebungen der Valenz- und Rumpfniveaus, bei denen von einer Bandverbiegung auszugehen ist, die durch Veränderungen der Oberflächenladungsdichte durch diese aufgetragenen Oberflächenfremdatome induziert wurde.

- Durch die gezielte Zugabe von Sauerstoff wird die Elektronenaffinität bei allen AlN Proben positiv. Die Elektronenaffinitäten erreichen Werte bis zu 2 eV. Dies ist die Hauptursache für die PEA bei den Ex-Situ Schichten. Untersuchungen der Rumpfniveauspektren zeigten, dass der Sauerstoff vornehmlich Bindungen mit dem Aluminium eingeht. Ab einer bestimmten

^{*} Si an der Stelle von Al würde als Donator, Si an der Stelle von N als Akzeptor fungieren.

Konzentration an Oberflächensauerstoff (~15%) nimmt die Konzentration nicht mehr zu, es kommt zu einer Passivierung der Oberfläche.

- Das Zusetzen von Wasserstoff auf die saubere AlN Oberfläche zeigt unterschiedliche Effekte in Abhängigkeit von der Abscheidetemperatur. Während die Elektronenaffinität der Raumtemperaturproben deutlich gesenkt wird, steigt sie bei den bei höheren Temperaturen abgeschiedenen Proben mit dem Wasserstoffgehalt.

Es bestehen insbesondere zwischen der Raumtemperatur- und allen anderen Proben Unterschiede sowohl im Aufbau der Schicht als auch in dem Verhalten bezüglich der Ausbildung der Elektronenaffinitäten.

Es ist naheliegend, dass abscheidungsbedingte Veränderungen der Oberfläche zu den unterschiedlichen Effekten führen. Der Einfluss einer unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheit wurde auf der Grundlage von „quantum molecular dynamics“ von Bernholc und Mitarbeitern [110] berechnet.

Ebenfalls untersuchten sie den Einfluss von verschiedenen Adsorbaten auf verschieden rekonstruierten Oberflächen des Aluminiumnitrids auf die Elektronenaffinität.

Demnach zeigen nur Aluminium-terminierte AlN Oberflächen eine NEA von $-0,7$ eV.

Stickstoff-terminierte Oberflächen sollen eine PEA von $1,4$ eV aufweisen.

Eine mit Wasserstoff adsorbierte N-Oberfläche zeigt eine geringere Elektronenaffinität von $0,05$ eV. Die Elektronenaffinität von Wasserstoffadsorbaten auf der Aluminium-terminierten Oberfläche steigt dagegen auf bis zu $1,6$ eV an.

Zur Erklärung soll ein einfaches Modell herangezogen werden. Damit können die Einflüsse von Adsorbaten auf die Elektronenaffinität aus den Unterschieden der Elektronegativitäten der Oberflächenatome abgeleitet werden.

Diese Unterschiede resultieren in unterschiedlich gerichteten Oberflächendipolen, die mit Hilfe der Elektronegativitäten zumindest qualitativ bestimmt werden können.

Tabelle 3.1 zeigt die Elektronegativitäten von Al, H, N und O.

Element	Elektronegativität nach Pauling [115]
Al	1,5
H	2,1
N	3,0
O	3,5

Tabelle 7.2: Elektronenaffinitäten der hier interessanten Elemente.

Adsorbiert also zum Beispiel Wasserstoff (H) auf einer Stickstoff(N)-terminierten Oberfläche, so kommt es zu einem Ladungstransfer zwischen dem Adsorbat und den Oberflächenatomen. Dieser Transfer äussert sich in einem zusätzlichen Dipolfeld, dessen Stärke und Richtung die Elektronenaffinität beeinflusst. In diesem Beispiel entsteht ein zusätzlicher Dipol, der nach außen zeigt, da N elektronegativer als H ist. Deshalb können stark elektropositive Elemente unter Umständen eine NEA induzieren.

Die folgende Grafik skizziert die entstehenden Dipole nach diesem Modell. Diese Darstellung ist aufgrund der Unkenntnis der exakten Bindungsverhältnisse sehr schematisch gewählt.

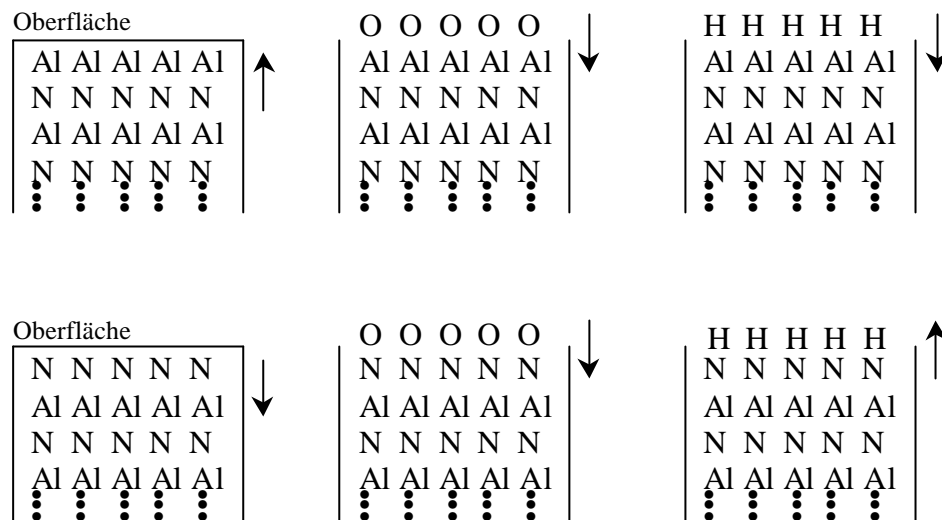


Abb. 7.37: Schematische Darstellung der Entstehung unterschiedlich gerichteter Oberflächendipole in Abhängigkeit von der Oberflächenterminierung.

Eindeutig bewirkt Oberflächensauerstoff einen nach innen gerichteten Oberflächendipol, somit also eine erhöhte Potentialbarriere für den Austritt von Elektronen. Dies wurde auch in dieser Arbeit beobachtet. Der unterschiedliche Einfluss des Wasserstoffs auf die Elektronenaffinitäten kann nach diesem Modell auf die unterschiedliche Terminierung der Oberflächen zurückgeführt werden.

Es ist bei diesen polykristallinen AlN Schichten nicht davon auszugehen, dass ihre Oberflächen defektfrei und zu 100% von einem Element terminiert werden. Geht man aber davon aus, dass die Oberfläche der Raumtemperaturprobe gegenüber den Oberflächen der anderen Proben einen deutlich stärkeren Anteil an Stickstoff-terminierten Oberflächenpartien aufweist, wäre obiges Modell vom Prinzip her anwendbar. Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Elektronenaffinitäten passen sehr gut in dieses Modell.

(PEA bei Raumtemperaturprobe, Absenken der PEA durch Oberflächenwasserstoff, NEA bei den anderen Proben, Anstieg der EA durch den Wasserstoff).

In diesem Zusammenhang wäre die Kenntnis über die Rekonstruktion der hier hergestellten Schichten und über die Terminierung der Proben, die bei höheren Temperaturen abgeschieden wurden, zur Bestätigung des Modells nötig.

8 Schlussbemerkungen

Da im Anschluss an die einzelnen Projekte auf diese Themenbereiche zugeschnittene Zusammenfassungen verfasst wurden, soll an dieser Stelle nur auf die eingangs definierten anwendungsorientierten Zielsetzungen eingegangen werden.

Die im Passivierungsprojekt hergestellten und untersuchten amorphen Kohlenwasserstoffschichten haben bezüglich ihrer Eigenschaften als Passivierungsschicht für Hochleistungsdioden die Zielspezifikationen erreicht. Die Diodenkennlinien weisen auf stabilere Bedingungen bei erhöhten Sperrspannungen gegenüber herkömmlich passivierten Dioden hin. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde inzwischen die Passivierung der Bauelemente mittels Dünnschichtabscheidung von α -C:H im Plasmaverfahren bei der ABB in Lenzburg als Prozessschritt in der Bauelementeherstellung implementiert.

Im Rahmen des AlN – Projektes ist die Herstellung von NEA Schichten bei geringen Abscheidetemperaturen ab 120°C auf Siliziumsubstraten gelungen. Die starke Reaktivität der Aluminiumnitridoberflächen verlangt dazu allerdings die Herstellung unter UHV Bedingungen. Im Hochvakuum hergestellte Schichten gleicher Substrattemperaturen zeigen eine positive Elektronenaffinität. Ebenso bedingt die Kontamination der Oberfläche mit mehr als 5% Sauerstoff eine positive Elektronenaffinität.

Aufgrund dieser Oberflächensensibilität ist die Herstellung von NEA - AlN sehr aufwendig und für industrielle Anwendungen (wie zum Beispiel für den Einsatz als Material für Flachbildschirme) nicht interessant.

9 Anhang

9.1 Potentialverteilung bei Hf - Entladungen

In einem Niederdruckplasma ist die Ionenstromdichte um Größenordnungen kleiner als die Elektronenstromdichte, da die Ionen aufgrund ihrer höheren Masse eine kleinere mittlere Geschwindigkeit (und eine geringere Temperatur) besitzen [116]. Dadurch ergibt sich für die Wände, die das Plasma umgeben, eine negative Aufladung, sodass das Plasma ein positiveres Potential als jede mit ihm wechselwirkende Fläche hat.

Betrachten wir nun die Potentialverhältnisse an den Elektroden. Auf die mit Hochfrequenz getriebene Elektrode fließen während der negativen Halbwelle Ionen, während der positiven fließen Elektronen. Nun ist der Elektronenstrom, wie schon erwähnt, höher als der Ionenstrom. Folglich lädt sich die Elektrode negativ auf, bis die Stromdichten der auf die Elektrode fließenden Ströme im zeitlichen Mittel gleich groß sind. Die Aufladung der Elektrode ist das sogenannte Selfbiasing.

Bei der typischerweise verwendeten Hf - Frequenz von 13,56 MHz können die Ionen der zeitlichen Änderung der Spannung nicht mehr folgen. So fließt auf die Hf - Elektrode fast während der gesamten Hf - Periode ein Ionenstrom, und nur in einem kurzen Zeitintervall erreichen die beweglicheren Elektronen die Elektrode. Die Elektronen halten durch ihre Stossionisierung das Plasma in Gang halten und verursachen die Strahlungsemission, die auf die Elektroden auftreffenden Ionen bedingen die Schichtabscheidung. Eine gezielte Abscheidung kann somit durch die Ausbildung eines großen Potentialabfalls vor der substratragenden Elektrode* erreicht werden.

In kapazitiven Entladungen lässt sich ein großer Potentialabfall an der kleineren, meist also der Hf - führenden, Elektrode (Kathode) erzeugen.

Die Potentialabfälle an den Elektroden in Abhängigkeit von dem Elektrodenflächenverhältnis sind gegeben durch [117]:

$$\frac{V_K}{V_A} = \left(\frac{A_A}{A_K} \right)^n \quad (\text{mit } 1 \leq n \leq 4) \quad (10.1)$$

(mit A_A = Anodenfläche, V_A = Potentialabfall vor der Anode, A_K = Kathodenfläche, V_K = Potentialabfall vor der Kathode).

Werden also, wie es üblicherweise geschieht, die Wände der Plasmakammer geerdet, d.h. flächenmässig der geerdeten Elektrode zugeordnet, so gilt $A_a > A_c$ und damit $V_c \gg V_a$. Somit ergibt sich durch die Vergrößerung der geerdeten Anodenfläche ein stark erhöhter Potentialabfall an der Kathode. Damit stellt sich über der Kathode eine große negative Biasspannung V_{Bias} ein, welche in Abb. 9.1 a.) skizziert ist.

Der zeitliche Verlauf des Plasmapotentials V_{pl} in einer kapazitiven Hf - Entladung mit obigem Flächenverhältnis ($A_a > A_c$) ist in Abb. 9.1 b.) skizziert.

* Bei isolierenden Schichten ist dies vorzugsweise die Hf - getriebene Kathode.

Das Plasmapotential V_{pl} folgt der Hf - Spannung in der positiven Halbwelle, bleibt jedoch auch in der negativen Halbwelle immer positiv. Als Mittelwert ergibt sich das positive Potential $\langle V_{pl} \rangle$. Durch die sich einstellende mittlere Biasspannung ist die Energie der auftreffenden Ionen an der Kathode entscheidend höher als an der Anode. Daher ist die Biasspannung bei typischen Werten von mehreren hundert Volt die entscheidende Größe für die Energie der Ionen, die auf die Kathode aufschlagen; das um eine Größenordnung geringere Plasmapotential ist dagegen vernachlässigbar.

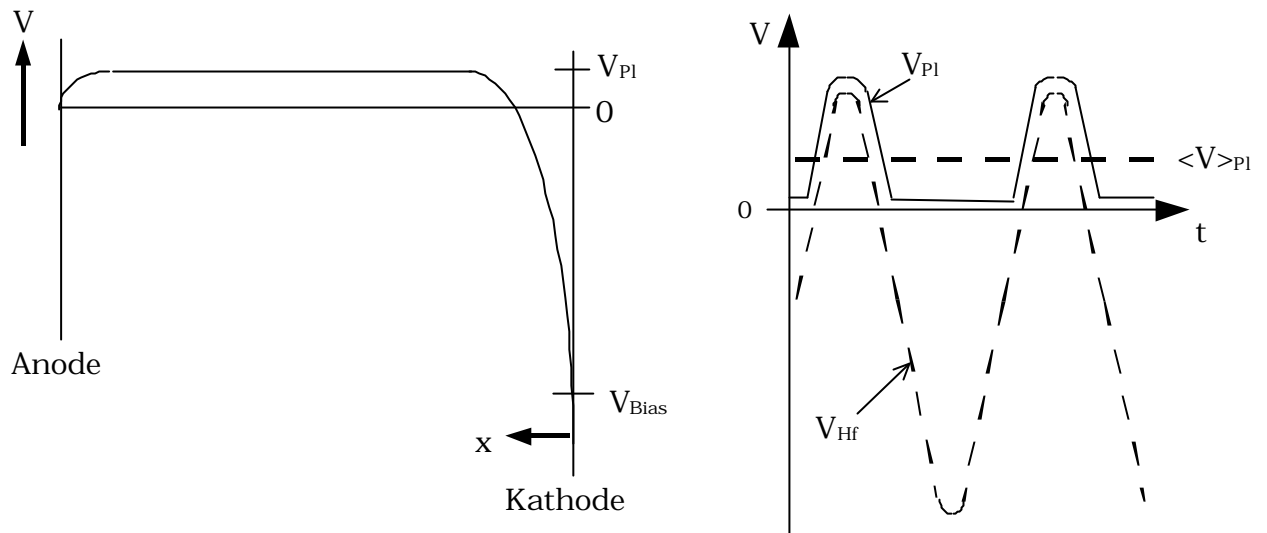


Abb. 9.1: Räumlicher a.) und zeitlicher b.) Potentialverlauf einer kapazitiven Hf - Entladung

9.2 Kristallstruktur von AlN

Aluminiumnitrid kann in drei möglichen Kristallstrukturen, der Wurzit- Zinkblende- oder Natriumchloridstruktur vorliegen. Die Natriumchloridstruktur wird nur bei Herstellung unter sehr hohem Druck gebildet. Bei Normalbedingungen ist die thermodynamisch stabilste Struktur für Volumen - AlN die Wurzitstruktur. Das Wurzitgitter entspricht zwei ineinander verschobenen hexagonal dichtesten Kugelpackungen (hcp). Jedes beider hcp Untergitter ist entweder aus Al oder aus N aufgebaut. Die Untergitter sind um $\frac{5}{8}c$ gegeneinander verschoben (siehe Abb. 9.2 links). Möglich ist auch die Ausbildung einer Zinkblendestruktur. Bei GaN und InN werden solche Strukturen stabil mittels epitaktischem Wachstums auf kubischen Substraten wie Si erzeugt. Die Anordnung der Atome in der Zinkblendestruktur ist in Abb. 9.3 dargestellt.

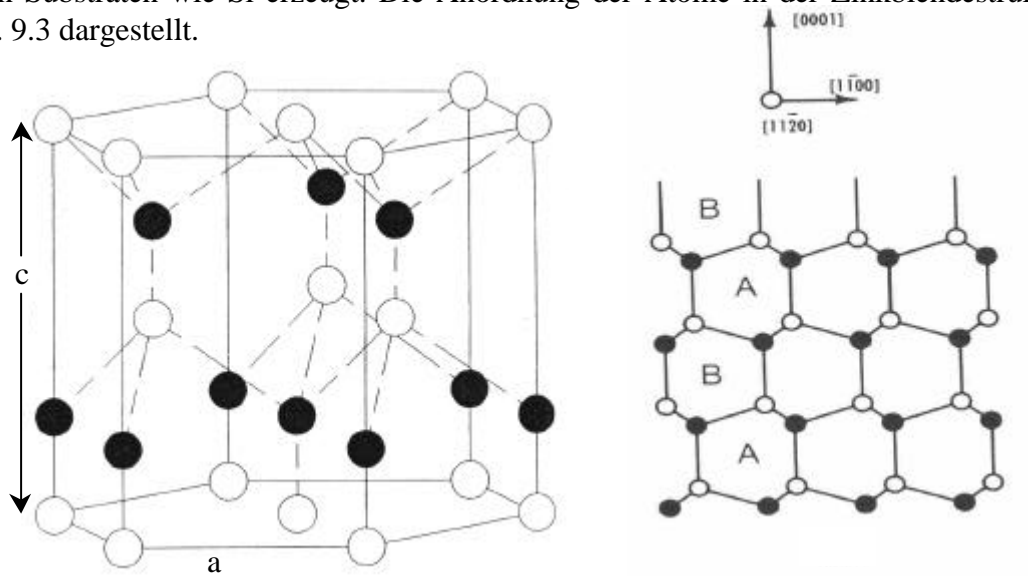


Abb. 9.2: Schematische Darstellung der Atomanordnung von AlN in der hexagonalen Wurzitstruktur (nicht maßstabsgetreu)

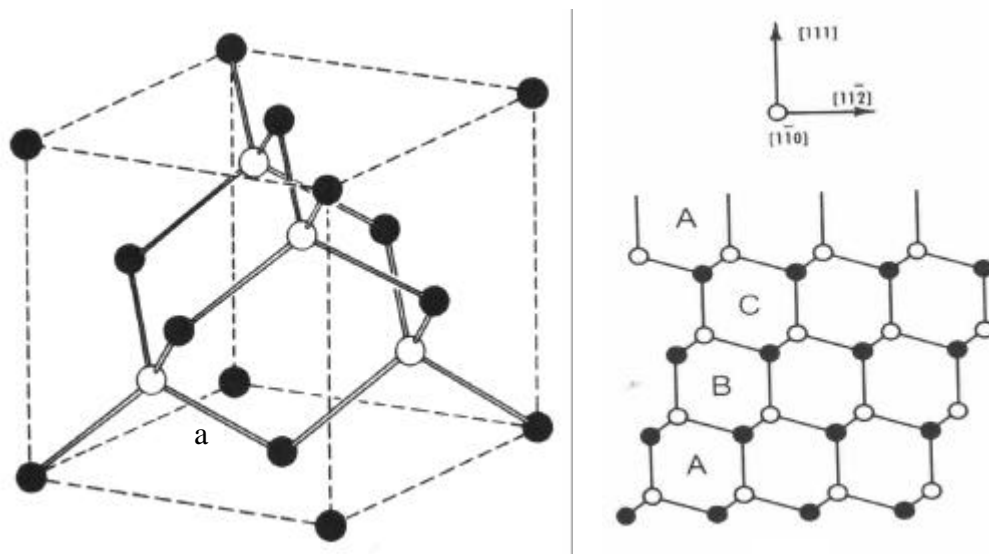


Abb. 9.3: Schematische Darstellung der Atomanordnung von AlN in der kubischen Zinkblendestruktur (nicht maßstabsgetreu)

Die Zinkblendestruktur hat eine kubische Einheitszelle. Die Position der Atome sind mit denen der Diamantstruktur identisch, nur das die beiden ineinander geschobenen kubisch flächenzentrierten (fcc) Untergitter, die das Diamantgitter aufbauen, in diesem Fall aus entweder Aluminium oder Stickstoff aufgebaut sind.

Beide Strukturen sind sehr ähnlich, der Hauptunterschied im Aufbau der Kristalle besteht in der Schichtabfolge der jeweils dichtgepacktesten zweiatomigen Ebenen. Für die Wurzitstruktur ergibt sich eine ABABAB – Abfolge der (0001) Ebenen in der $\langle 0001 \rangle$ Richtung. Die Zinkblendestruktur hat eine ABCABC – Abfolge der (111) Ebenen in $\langle 111 \rangle$ Richtung.

Die unterschiedlichen Stapelfolgen sind auf der rechten Seite der Abbildungen 8.2 und 8.3 skizziert.

Trotz des ähnlichen Aufbaus der Wurzit- und der Zinkblendestruktur ergeben sich deutliche Unterschiede in den Eigenschaften des jeweiligen AlN – Typs, wie bereits die unterschiedlichen Bandlückengrößen zeigen:

	Wurzit -Typ	Zinkblende - Typ
Gitterkonstante a	0,3112 nm	0,438 nm
c	0,4982 nm	-
Bandlücke (300K)	6,2 eV	5,11 eV

Tabelle 9.1: Gitterkonstanten und Bandlücken von AlN [118].

9.3 Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 3.1: Anregungsquellen mit ihren Energien und relativen Intensitäten (genähert) sowie deren Satellitenlinien nach [8].</i>	10
<i>Tabelle 5.1: Herstellungparameter sowie optische und elektrische Eigenschaften der untersuchten α-CH Schichten. TEB* bezeichnet die Schichten, die mit einer bestimmten Konzentration an Triethylboran hergestellt wurden.</i>	26
<i>Abb. 5.23: Strom-Spannungskennlinien einer Auswahl</i>	44
<i>Tabelle 5.2: (Al₂p –VBM) Daten für AlN Schichten verschiedener Arbeitsgruppen</i>	77
<i>Tabelle 7.1: Elektronenaffinitäten der hier interessanten Elemente.</i>	98
<i>Tabelle 7.2: Gitterkonstanten und Bandlücken von AlN [].</i>	104

Curriculum Vitae

15.07.1969	Geboren in Hannover als Sohn der Heide Wrase, geb. Petersohn und des Heinz-Dieter Wrase
08./1975-07./1979	Besuch der Grundschule in Hannover
08./1979 - 07./1981	Besuch der Orientierungsstufe in Hannover
08./1981 - 07./1988	Gymnasium Schillerschule Hannover
05./1988	Abitur
07./1988 - 09./1989	Wehrdienst in Coesfeld und Munster
10./1989 - 03./1995	Studium der Physik (Diplom) an der Universität Hannover
10./1991	Vordiplom in Physik
12./1993 - 01./1995	Diplomarbeit im Institut für Solarenergieforschung Hannover mit dem Thema ‚Einfluss reaktiver Zusatzgase auf die optischen und elektrischen Eigenschaften von amorphen Kohlenwasserstoffschichten‘
03./1995	Erlangung des Physik-Diploms
01.05.1995	Beginn der Doktorarbeit am Physikalischen Institut der Universität Basel bei Prof. Dr. Oelhafen

10 Bibliographie

- [1] H.Xiaoming; L.Wenzhi; L. Hengde, Surface-and-Coatings-Technology, **84**, (1996) 414
- [2] R. Hauert, U. Müller, G. Francz, F. Birchler, A. Schröder, J. Mayer, E. Wintermantel, Thin Solid Films **308** (1997) 191
- [3] P. Oelhafen, R. Gampp and P. Gantenbein, *Verfahren zur Beschichtung von Sonnenkollektoren*, patent EP 0 736 612 A2, Europa (AT, CH, DE, DK, LI, SE), 28.03.1996
- [4] E. Elizande, F. Rueda, Thin Solid Films **122** (1984) 45
- [5] E. D. Palik (Ed.), *Handbook of Optical constants of Solids*, (Academic Press, Orlando, 1985)
- [6] Dissertation, A. Helmbold, Universität Hannover 1993
- [7] Peter Hammer: Untersuchungen der elektrischen und photoelektrischen Eigenschaften von amorphen Kohlenwasserstoffschichten, Dissertation, Fachbereich Physik der Universität Hannover / ISFH (1993)
- [8] M. Cardona, L. Ley : *Photoemission in Solids I*, Ed. M. Cardona, L. Ley (Springer Verlag, 1978)
- [9] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*, Solid States Sciences 82, (Springer Verlag, 1995)
- [10] H. Hertz, Ann. Physik **31**, (1887) 983.
- [11] A. Einstein, Ann. Physik **17**, (1905) 132
- [12] H. Felner-Feldegg, U. Gelius, S. Wannberg, A. G. Nilsson, E. Basilier, K. Siegbahn: J. Electron. Spectroscopy **5**, (1974) 643
- [13] C. N. Berglund, W. E. Spicer, Phys. Rev. A **136**, (1964) 1030
- [14] L. Ley, M. Cardona : *Photoemission in Solids II*, Ed. M. Cardona, L. Ley (Springer Verlag, 1978)
- [15] E. Klausmann, W. R. Fahrner, D. Bräunig, *Silicon Passivation and Related Instabilities*, Ed. G. Barbottin, A. Vapaille (Elsevier Science Publishers 1989) 171
- [16] R. L. Davis, F. E. Gentry, IEEE Trans. on Electron Dev. **ED-11** (1964) 313
- [17] M. Bakowski, K. I. Lundstroem, IEEE Trans. on Electron Dev **ED-20** (1973) 550
- [18] W. Gerlach, *Thyristoren* (Springer Verlag 1979)
- [19] J. Cornu, S. Schweitzer, O. Kuhn, IEEE Trans. on Electron Dev **ED-21** (1974) 189
- [20] Dissertation, G. Schmidt, Universität Erlangen-Nürnberg (1989)
- [21] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, New York 1977)
- [22] M. M. Atalla, E. Tannenbaum, E. J. Scheibner, The Bell System Technical Journal (Mai 1959) 749
- [23] N. Schink, Halbleiterbauelemente mit einem Überzug aus bleihaltigem Isolierstoff am pn - Übergang, Patentschrift Nr. 1764738 (27.07.1968)
- [24] E. H. Snow, A. S. Grove, B. E. Deal, C. T. Sah, J. Appl. Phys. **36** (1965) 1664
- [25] T. Aoki, H. Hayashi, T. Matsushita, H. Yamoto, M. Okayama, Y. Kawana, JEE **109** (1976) 44
- [26] J. F. Verwey, W. Ruis, I. Sens, Rev. De Phy. Appl. **13** (1978) 821
- [27] J. I. Pankove, M. L. Tarng, Appl. Phys. Lett. **34** (1979) 156
- [28] K. Rohwer, P. Hammer, A. Helmbold, J.-U. Thiele, W. Gissler, P. Blaudeck, T. Frauenheim, D. Meissner, J. Noncryst. Solids **137** (1991) 843
- [29] R. Barthelmeß, M. Beuermann, D. Metzner, G. Schmidt, D. Westerholt, N. Winter, Y. C. Gerstenmaier, D. Reznik, M. Ruff, H.-J. Schulze, A. Willmeroth, Proc. Of the 10th Intern. Symp. on Power Semicon. Dev. and ICs, Inst. Electr. Eng. Japan, Tokyo (1998) 181

-
- [30] J. Robertson, Adv. Phys. **35** (1986) 277
- [31] J. Robertson, Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A **342** (1993) 277
- [32] D. A. Drabold, P. A. Fedders, P. Stumm, Phys. Rev. B **49** (1994), 16415
- [33] P. Koidl, C. Wild, B. Dischler, J. Wagner, M. Ramsteiner, *Amorphous Hydrogenated Carbon*, Ed. J. J. Pouch, S. A. Alterovitz (Trans Tech, Zürich 1989)
- [34] P. J. Fallon, V. S. Veerasamy, C. A. Davis, J. Robertson, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, J. Koskinen, Phys. Rev. B **48** (1993) 4777
- [35] D. R. McKenzie, D. Muller, B. A. Pailthorpe, Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 773
- [36] Dissertation, R. Barthelmeß, Uni Erlangen-Nürnberg (1995)
- [37] A. Helmbold, D. Meissner, Phys. Rev. B **15** (1994)
- [38] K. Shimakawa, K. Miyake, Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 994
- [39] A. Helmbold, P. Hammer, J.-U. Thiele; K. Rohwer; D. Meissner, Phil. Mag. B **72** (1995) 335
- [40] N. F. Mott, E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* (Clarendon Press, Oxford, 1979)
- [41] N. F. Mott, Philos. Mag. **22** (1970)
- [42] P. W. Anderson, Phys. Rev. **109** (1958) 1492
- [43] G. D. Cody, B. G. Brooks, B. Abeles, Solar Energy Mat., **4** (1982) 231
- [44] J. Tauc, Phys. Stat. Solidi **15** (1965) 627
- [45] J. Robertson, Adv. Phys. **35** (1986) 317
- [46] A. Helmbold, D. Meissner, Thin Solid Films **283** (1996) 196
- [47] J.-U. Thiele, Diplomarbeit, Universität Hannover (1991)
- [48] A. Licciardello, O. Puglisi, S. Pignataro, Appl. Phys. Lett. **48** (1986) 41
- [49] F. G. Bell, L. Ley, Phys. Rev. B **37** (1988) 8383
- [50] A. Šimuněk, G. Wiech, Solid State Commun. **76** (1990) 955
- [51] D. Ugolini, P. Oelhafen in *Amorphous Hydrogenated Carbon Films*, Eds.: P. Koidl, P. Oelhafen, (Les Editions de Physique, Les Ulis, 1987) 267
- [52] S. Schelz, P. Oelhafen, Surface Science **279** (1992) 137
- [53] R. C. Fang, L. Ley, Phys. Rev. B **10** (1989) 3818
- [54] F. J. Himpsel, F. R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J. A. Yarmoff, Phys. Rev. B **38** (1988) 6084
- [55] S. Doniach M. Šunjić J. Phys. C **3** (1970) 285
- [56] D. A. Shirley, Phys. Rev. B **5** (1972) 4709
- [57] V. M. Bermudez, J. P. Long, Appl. Phys. Lett. **66** (1995) 475
- [58] G. Blasquez, *Instabilities in Bipolar Devices in Instabilities in Silicon Devices*, edited by G. Barbottin and A. Vapaille (Elsevier, Amsterdam, 1989)
- [59] S. Strite, H. Morkoc, J. Vac. Sci. Technol. B **10** (1992) 1237
- [60] J. H. Edgar, J. Mater. Res. **7** (1992) 51
- [61] P. B. Perry, R. F. Rutz, Appl. Phys. Lett. **33** (1987) 319
- [62] R. L. Bell Negative electron affinity devices (Clarendon Press, Oxford 1973)
- [63] M. C. Benjamin, C. Wang, R. F. Davis, R. J. Nemanich Appl. Phys. Lett. **64** (1994) 13
- [64] M. C. Benjamin, M. D. Bremser, T. W. Weeks, S. W. King, R. F. Davis, R. J. Nemanich, Appl. Surf. Sci. **104/105** (1996) 455
- [65] V. M. Bermudez, T. M. Jung, K. Doverspike, A. E. Wickenden, J. Appl. Phys. **79** (1996) 110
- [66] C. I. Wu, A. Kahn, E. S. Hellman, D. N. E. Buchanan, Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 1346
- [67] C. I. Wu, A. Kahn, Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 546
- [68] E. S. Kohn, Appl. Phys. Lett. **18**(1971) 272
- [69] J. R. Pierce, *Theory and Design of electron beams* (Van Nostrand 1954)

-
- [70] A. Zangwill, *Physics at Surfaces*, (Cambridge 1988)
- [71] B. F. Williams, R. E. Simon, Phys. Rev. Lett. **28** (1972) 1381
- [72] R. J. Nemanich P. K. Baumann, M. C. Benjamin, S. W. King, J. van der Weide, R. F. Davis, Diam. and Rel. Mater. **5** (1996) 790
- [73] M. J. Powers, M. C. Benjamin, L. M. Porter, R. J. Nemanich, R. F. Davis, J.J. Cuomo, G. L. Doll, S. J. Harris, Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 3912
- [74] J. Ristein, W. Stein, L. Ley, Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 1803
- [75] B. P. Pate, Surf. Sci. **165** (1986) 83
- [76] L. Diederich, O. M. Küttel, E. Leroy, P. Ruffieux, T. Pillo, P. Aebi, L. Schlapbach, Surf. Sci. **417** (1988) 41
- [77] J. B. Cui, J. Ristein, L. Ley, Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 429
- [78] J. B. Cui, J. Ristein, L. Ley, Phys. Rev. B **59** (1999) 5847
- [79] K. Rapcewicz, M. B. Nardelli, B. Chin, Z. Zhang, J. Bernholc, Electrochem. Soc. Proc. **11** (1996) 76
- [80] C. Bandis, B. Pate, Phys. Rev. B **52** (1995) 12056
- [81] B. Chapman, *Glow Discharge Processes*, (John Wiley & Sons, New York. 1980)
- [82] J. A. Thornton, *Coating Deposition by sputtering*, in *Deposition Technologies for Films and Coatings*, edited by R. F. Bunshah, (Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1982)
- [83] H. Lueth, *Surfaces and interfaces of solid materials*, (Springer Verlag, 1997)
- [84] J. Chastain (Editor) *XPS Handbook* (Perkin Elmer, Eden Prairie, MN 1992)
- [85] A. Nylund, I. Olefjord, Surf. Interface Anal. **21** (1994) 283
- [86] A. Nylund, I. Olefjord, Surf. Interface Anal. **21** (1994) 290
- [87] T. Tsuchida, H. Takahashi, J. Mater. Res. **9** (1994) 2919
- [88] P. Bowen, J. G. Highfield, A. Mocellin, T. A. Ring, J. Am. Ceram. Soc. **73** (1990) 724
- [89] J. G. Highfield, P. Bowen Anal. Chem. **61** (1989) 2399
- [90] S. W. King, J. P. Barnak, M. D. Bremser, K. M. Tracy, C. Ronning, R. F. Davis, R. J. Nemanich, J. Appl. Phys. **84** (1998) 5248
- [91] C. Herring, M. H. Nichols, Rev. Mod. Phys. **21** (1949) 185
- [92] J. Robertson, M. J. Rutter, Diam. And Rel. Mater. **7** (1998) 620
- [93] K. P. Loh, M. Nishitani-Gamo, I. Sakaguchi, Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 3023
- [94] Dissertation, Gilbert Francz, Universität Basel (1995)
- [95] W. Zhang, Y. Someno, M. Sasaki, T. Hirai, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 **32** (1993) L116
- [96] W. J. Meng, J. Heremans, Y. T. Cheng, Appl. Phys. Lett. **59** (1991) 2097
- [97] M. Miyauchi, Y. Ishakawa, N. Shibata, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 **31** (1992) L1714
- [98] G. W. Auner, F. Jin, V. M. Naik, R. Naik, Appl. Phys. **85** (1999) 7879
- [99] Y.-N. Xu, W. Y. Ching, Phys. Rev. B **48**, Vol.7 (1993) 4335
- [100] S. Loughin, R. H. French, W. Y. Ching, Y. N. Xu, G. A. Slack, Appl. Phys. Lett. **63** (1993) 1182
- [101] J.J. Yeh, I. Lindau, Atomic Data and Nuclear Data Tables **32** (1985) 1
- [102] L.N. Dinh, W. McLean II, M.A. Schildbach, M. Balooch, Phys. Rev. B **59**, Nr.23 (1999) 15513
- [103] J. Chastain (Ed.), *XPS Handbook*, (Perkin Elmer, Eden Prairie, MN 1992)
- [104] S. W. King, C. Ronning, R. F. Davis, M. C. Benjamin, R. J. Nemanich, J. Appl. Phys. **84** (1998) 2086
- [105] J. Waldrop, R. W. Grant, Appl. Phys. Lett. **68** (1996) 2879
- [106] G. Martin, A. Botchkarev, A. Agrawal, A. Rockett, H. Morkoc, Appl. Phys. Lett. **68** (1996) 2541

-
- [107] V. M. Bermudez, J. Appl. Phys. **80** (1996) 1190
 - [108] A. Barrie, Chem. Phys. Lett. **19** (1973) 109
 - [109] R. H. French, J. Amer. Soc. **73** (1990) 477
 - [110] J. Bernholc, P. Boguslawski, E. L. Briggs, M. B. Nardelli, B. Chen, K. Rapcewicz, Z. Zhang, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **423** (1996) 465
 - [111] J.-W. Soh, S.-S. Jang, I.-S. Jeong, W.-J. Lee, Thin Solid Films **279** (1996) 17
 - [112] A. Rodriguez-Navarro, W. Otano-Rivera, J. M. Garcia-Ruiz, R. Messier, L. J. Piloni, J. Mater. Res. **12** (7) (1997) 1
 - [113] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction* (Addison-Wesley Publishing Company, MS, 1978)
 - [114] P. Boguslawski, J. Bernholc, Phys. Rev. B **56**, Nr. 15 (1997) 9496
 - [115] L. Pauling, *The Nature Of Chemical Bond*, 3rd ed. Cornell University Press, New York (1960) 88
 - [116] S. Veprek, *Fundamentals of Glow Discharges and Chemistry in Non-Isothermal Plasmas*, in: Lecture Notes of International Summer School on Plasma Chemistry, July 31 - Aug 3, Garching/München, IUPAC, Subcommittee on Plasma Chemistry
 - [117] H. R. Koenig, L. I. Maissel, *Application of RF Discharges to Sputtering*, IBM J. Res Develop. (1970) 168
 - [118] Bernard Gil (Ed.) *Group III Nitride Semiconductor Compounds* (Oxford University Press, New York, 1998)